ZUR KINETISCHEN ANALYSE VON PHYSIKALISCH SENSIBILISIERTEN PHOTOREAKTIONEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ernst Ulrich Kölle

aus Reutlingen

1978

ZUR KINETISCHEN ANALYSE VON PHYSIKALISCH SENSIBILISIERTEN PHOTOREAKTIONEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ernst Ulrich Kölle

aus Reutlingen

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1978

Dekan: Prof. Dr. W. Zeil

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Mauser
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Zeil

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. MAUSER

danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein ständiges Interesse an ihren Problemen, besonders für seinen wertvollen Rat.

Herrn Professor Dr. W. Zeil danke ich für die Unterstützung der Arbeit durch Institutsmittel.

Allen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für viele fruchtbare Diskussionen.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes danke ich für ein Promotionsstipendium.

Meinen Eltern gewidmet

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

Liste der Abkürzungen und Symbole

A) EINLEITUNG 1

B) THEORETISCHER TEIL 4

I. Die physikalische Sensibilisierung 4

II. Mechanistische Überlegungen 5

III. Darstellung verschiedener graphischer und numerischer Auswertungsverfahren 22

a) Extinktionsdiagramme 22

b) Extinktions-Zeit-Gleichungen 26

1. Formale Integration der E-t-Funktion 28

2. Formale Integration der relativen Konzentrations-Zeit-Funktion 30

3. Graphische Darstellung der Ergebnisse der formalen Integration 33

4. Auswertung des integrierten Zeitgesetzes 34

5. Auswertung des Anfangsbereiches der Reaktion 34

c) Kriterien für die Konsistenz der Auswertungsergebnisse 35

C) UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE, AUSWERTUNG UND DISKUSSION 37

Seite

I. Kinetische Untersuchungen der physikalischen Sensibilisierung des Stilbens an zwei ausgewählten Reaktionen 37

1. Sensibilisierung mit Fluorenon 37

1.1 Spektroskopische und photochemische Eigenschaften des Fluorenons 37

1.2 Reaktionsspektren 40

1.3 Kinetische Analyse nach vier Methoden 43

1.3.1 Formale Integration der E-t-Funktion nach dem KINALYSE-Verfahren 44

1.3.1a Auswertung nach einem dreikonstantigen Ansatz (I) 44

1.3.1b Auswertung nach einem zweikonstantigen Ansatz 48

1.3.2 Formale Integration der relativen Konzentrations-Zeit-Funktion (II) 50

1.3.3 Graphische Darstellung der Ergebnisse der formalen Integration (III) 51

1.3.4 Auswertung des integrierten Zeitgesetzes (IV) 53

1.3.5 Vergleich der mit den verschiedenen Auswertungsverfahren erhaltenen Ergebnisse 54

2. Sensibilisierung mit Biacetyl 56

2.1 Spektroskopische und photochemische Eigenschaften des Biacetyls 56

2.2 Reaktionsspektren 57

Seite

2.3 Kinetische Analyse 59

2.3.1a Formale Integration der E-t-Funktion (I) 61

2.3.1b Auswertung nach einem zweikonstantigen Ansatz 63

2.3.2 Relative Konzentration (II) 63

2.3.3 Graphische Darstellung der Ergebnisse der formalen Integration (III) 65

2.3.4 Auswertung des integrierten Zeitgesetzes (IV) 66

2.3.5 Vergleich der nach Verfahren (I) bis (IV) ermittelten Reaktionskonstanten 68

II. Variation der Reaktionsparameter 69

1. Fluorenon - Stilben 69

1.1 Variation der Stilbenkonzentration 69

1.1.1 Extinktionsdiagramme 69

1.1.2 Kinetische Analyse 72

1.1.2a Formale Integration der E-t-Meßreihe (I) 72

1.1.2b Auswertung der relativen Konzentrationen (II) 77

1.1.2c Auswertung der formalen Integration - Graphische Darstellung - (III) 80

1.1.2d Auswertung des Anfangsbereiches der Reaktion 83

1.2 Variation der Fluorenonkonzentration 86

1.3 Variation der Lichtintensität 87

2. Biacetyl - Stilben

Variation der Stilbenkonzentration 88

2.1 Extinktionsdiagramme 91

2.2 Kinetische Analyse 92

Seite

III. Die Phosphoreszenz von Biacetyl in Gegenwart von Stilben 101

IV. Diskussion der Ergebnisse 113

V. Anhang 117

Die Reaktion des Systems Biacetyl-Stilben in Gegenwart von Sauerstoff 117

D) EXPERIMENTELLES 129

E) ZUSAMMENFASSUNG 134

F) LITERATURVERZEICHNIS 136

Abkürzungen und Symbole

A	Sensibilisator
B	Substrat trans-Form
C	Substrat cis-Form
A_K, B_K, C_K	Kinetische Konstanten
k_i	Geschwindigkeitskonstanten der iten Reaktion
Z_i	Reaktionskonstanten bei der Auswertung der Extinktions-Zeit-Funktion
K_i	Reaktionskonstanten bei der Auswertung der reduzierten Konzentrations-Zeit-Funktion
$E(t)_\lambda$	Extinktion des Reaktionsgemisches bei der Wellenlänge λ
$E_{o\lambda}$	Extinktion zum Zeitpunkt t_o
$E_{A\lambda}$	Extinktion des Sensibilisators A
$\varepsilon_{B\lambda}$, $\varepsilon_{C\lambda}$	Dekadische Extinktionskoeffizienten der Substrate B und C
q_λ	Stöchiometrische Summe der Extinktionskoeffizienten
a, b, c	Konzentration der Stoffe A, B und C
b_∞ , c_∞	Konzentrationen im photostationären Zustand
X	Umsatzvariable der Gesamtreaktion
I_A	Vom Sensibilisator A absorbierte Lichtmenge/1 sec
I_o	Intensität des eingestrahlten Lichtes in Einstein/cm^2 sec
I(t)	Phosphoreszenzintensität des Sensibilisators A im Reaktionsgemisch
φ_o^B, φ_o^C	wahre differentielle Quantenausbeuten bezogen auf den Zeitpunkt t_o, ausgehend von reinem B und C

A EINLEITUNG

Die triplettsensibilisierte cis-trans-Umlagerung von Olefinen, Stilbenderivaten und stilbenanalogen Verbindungen war in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen, bei denen eine Vielzahl von aromatischen Ketonen und Farbstoffen als Sensibilisatoren eingesetzt wurde [1,2]. Aus der Abhängigkeit der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im photostationären Zustand von der Triplettenergie der Sensibilisatoren wurden weitreichende Schlüsse über die Vorgänge bei der Energieübertragung gezogen. Die Autoren nehmen an, daß bei der Wechselwirkung zwischen dem angeregten Sensibilisatortriplett und den Olefinen "nichtvertikale" Übergänge in ein "Phantomtriplett" stattfinden, wenn flexible Moleküle vorliegen, die ihre Geometrie während der Anregung ändern können [1,2].

Da das Ausmaß der sensibilisierten Isomerisierung der Olefine Aufschluß über die Triplettausbeuten der Sensibilisatoren liefert, wurde eine Methode vorgeschlagen, mit der sich die Intersystemcrossing-Ausbeuten unbekannter Energiedonoren bestimmen lassen (Chemische Spektroskopie) [3]. Sie beruht auf der gaschromatographischen Untersuchung der Zusammensetzung des photostationären Gemisches.

Die bisherigen Befunde sind aber keineswegs in allen Einzelheiten gesichert, da die experimentellen Bedingungen, unter denen diese Untersuchungen zustande kamen, keine exakte kinetische Analyse von photochemischen Reaktionen zulassen (hohe Konzentrationen, photochemisch nicht inerte Lösungsmittel, keine definierte Bestrahlungsanordnung)[4]. Besonders bei hohen Konzentrationen besteht die Gefahr, daß zahlreiche Nebenreaktionen des Sensibilisators stattfinden (Photolyse, Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel, Assoziatbildung), die die eigentliche Isomerisierung durch zusätzliche Triplettlöschungen und schnelle thermische Folgereaktionen störend beeinflussen und den gesamten Reaktionsverlauf wesentlich komplizierter gestalten. Bei der Auswertung der Meßergebnisse wurden außerdem vereinfachende Annahmen über die Geschwindigkeit der Energieübertragung gemacht[2,3,5]. In keinem Fall wurde gezeigt, ob das postulierte Zeitgesetz, nach dem ausgewertet wurde, überhaupt gültig ist.

In dieser Arbeit soll an einer speziellen Reaktion überprüft werden, ob die mechanistischen Vorstellungen einer triplettsensibilisierten Isomerisierung zutreffen. Dazu sollen exakte kinetische Methoden die Aussagen über mögliche Nebenreaktionen und eine kinetische Analyse des gesamten Reaktionsverlaufs ermöglichen, herangezogen werden [4,6,7,8]. Als Testsystem wurde die durch Biacetyl

und Fluorenon sensibilisierte reversible Isomerisierung des Stilbens gewählt, da bereits ausführliche Untersuchungen über die spektroskopischen und photochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen vorliegen. An Hand dieser Reaktionen sollen mehrere graphische und numerische Verfahren zur Auswertung von spektralphotometrischen Messungen für die kinetische Analyse von physikalisch sensibilisierten Photoreaktionen erprobt und mit herkömmlichen Verfahren verglichen werden.

B THEORETISCHER TEIL

I. Physikalische Sensibilisierung

Bei der physikalischen Sensibilisierung einer chemischen Reaktion wird die Triplettenergie eines angeregten Donormoleküls A" auf ein Akzeptormolekül Q (Quencher) übertragen, das seinerseits in den Triplettzustand Q" übergeht:

$$A'' + Q \xrightarrow{k_q} A + Q'' \ .$$

Wenn der Sensibilisator A selektiv anregbar ist, können auf diese Weise die energiereichen Singulettzustände der Akzeptoren Q umgangen werden. Voraussetzung für eine wirksame Energieübertragung ist, daß sich A" und Q innerhalb der Lebensdauer des Donors treffen, und die Triplettenergie des Akzeptors Q unterhalb der des Donors liegt ($\Delta E > 0$). Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_q ist dann diffusionskontrolliert:

$$k_q = \frac{8RT}{3 \cdot 10^3 \eta} \qquad (1),$$

wobei R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und die Viskosität des Lösungsmittels ist[9]. Für die meisten Lösungsmittel beträgt k_q 10^9 bis 10^{10} l $Mol^{-1} sec^{-1}$. Wenn die Anregungsenergie des Akzeptors die des Donors erreicht oder übersteigt, nimmt k_q ab. In diesem Fall findet eine reversible Energieübertragung auf den Sensibilisator statt:

$$A'' + Q \underset{\underline{k}_q}{\overset{k_q}{\rightleftharpoons}} A + Q''$$

Nach [10] erhält man für diese Vorgänge folgende Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_q = \frac{1}{1 + e^{-\Delta E/RT}} \cdot k_{diff} \quad (2)$$

$$k_q = \frac{e^{-\Delta E/RT}}{1 + e^{-\Delta E/RT}} \cdot k_{diff} \quad (3)$$

Man kann zwei Grenzfälle unterscheiden:

a) $\Delta E > 0$: $k_q = k_{diff}$ (4)

b) $\Delta E < 0$: $k_q = k_{diff} \cdot e^{-\Delta E/RT}$ (5)

Beide Fälle wurden durch direkte kurzzeitspektroskopische Messungen für eine Reihe von Verbindungen experimentell bestätigt [10,11]. Wenn sich die Geometrie des Akzeptors bei der Wechselwirkung im Stoßkäfig ändert oder sonstige sterische Effekte auftreten, besteht kein einfacher Zusammenhang mehr zwischen der Geschwindigkeit der Energieübertragung und der Triplettenergie des Sensibilisators[12].

II. Mechanistische Überlegungen

In diesem Abschnitt sollen verschiedene in der Literatur[1] vorgeschlagene Varianten des Mechanismus der triplettsensibilisierten cis-trans-Isomerisierung diskutiert und die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von den kinetischen Parametern dargestellt werden.

Theoretische Berechnungen [13,14,15] und die bisherigen experimentellen Befunde der Literatur [1,16,17] sprechen dafür daß die Isomerisierung über eine gemeinsame Triplettstufe

der Olefine verläuft.

Mechanismus Ia

Zunächst wird ein idealisierter Mechanismus behandelt, bei dem die gemeinsame Triplettstufe T durch eine einfache Stoßwechselwirkung zwischen den geometrischen Isomeren B und C und dem angeregten Sensibilisatortriplett A" zustande kommt. Jede Begegnung zwischen Donor und Akzeptor soll zu einer vollständigen, irreversiblen Energieübertragung führen:

$A + h\nu \xrightarrow{I_A} A'$		Direkte Anregung in den Singulettzustand
$A' \xrightarrow{k_2} A$		Strahlungslose Desaktivierung
$A' \xrightarrow{k_3} A + h\nu'$		Fluoreszenz
$A' \xrightarrow{k_4} A''$		Spinumkehr, Intersystemcrossing
$A'' \xrightarrow{k_5} A$		Strahlungslose Desaktivierung
$A'' \xrightarrow{k_5^*} A + h\nu''$		Phosphoreszenz
$A'' + B \xrightarrow{k_6} A + T$		Bimolekulare Energieübertragung
$A'' + C \xrightarrow{k_7} A + T$		
$T \xrightarrow{k_8} B$		Zerfall in die geometrischen Isomeren
$T \xrightarrow{k_9} C$		

Schema 1

x	A	A'	A"	B	C	T	$\dot{x}$
x_1	-1	1					I_A
x_2	1	-1					$k_2 a'$
x_3	1	-1					$k_3 a'$
x_4		-1	1				$k_4 a'$
x_5	1		-1				$k_5 a"$
x_{5a}	1		-1				$k_5^* a"$
x_6	1		-1	-1		1	$k_6 a"b$
x_7	1		-1		-1	1	$k_7 a"c$
x_8				1		-1	$k_8 t$
x_9					1	-1	$k_9 t$

Mit Hilfe des obigen Reaktionsschemas [18] (I_A ist die vom Sensibilisator pro Volumeneinheit absorbierte Lichtmenge, x_i sind die Reaktionslaufzahlen und k_i die Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte) erhält man die Beziehungen:

$$\dot{a} = -\dot{x}_1 + \dot{x}_2 + \dot{x}_3 + \dot{x}_5 + \dot{x}_{5a} + \dot{x}_6 + \dot{x}_7 = 0 \quad (6)$$

$$\dot{a}' = \dot{x}_1 - \dot{x}_2 - \dot{x}_3 - \dot{x}_4 \quad (7)$$

$$\dot{a}" = \dot{x}_4 - \dot{x}_5 - \dot{x}_{5a} - \dot{x}_6 - \dot{x}_7 \quad (8)$$

$$\dot{b} = -\dot{x}_6 + \dot{x}_8 \quad (9)$$

$$\dot{c} = -\dot{x}_7 + \dot{x}_9 \quad (10)$$

$$\dot{t} = \dot{x}_6 + \dot{x}_7 - \dot{x}_8 - \dot{x}_9 \quad (11)$$

Wendet man auf die kurzlebigen Zustände A', A" und T die Bodenstein-Hypothese des stationären Gleichgewichts an und setzt $\dot{a}'$, $\dot{a}"$ und $\dot{t} = 0$, lassen sich die Teilreaktionen auf eine linear unabhängige Gesamtreaktion reduzieren. Ausgehend von der reinen trans-Form B gilt für die Brutto-Reaktionslaufzahl:

$$X = b_0 - b = c \quad (12)$$

$$\dot{X} = -\dot{b} = \dot{c} \quad (13)$$

Weiterhin erhält man:

$$a' = I_A/(k_2 + k_3 + k_4) \quad (14)$$

$$a" = k_4\, a'/(k_5 + k_5 + k_6 b + k_7 c) \quad (15)$$

$$t = a"(k_6 b + k_7 c)/(k_8 + k_9) \quad (16)$$

Mit den Gleichungen (13), (10), (16) und (15) wird

$$\dot{X} = \dot{c} = \frac{a"}{k_8+k_9}\,(-X(k_7k_8 + k_6k_9) + k_6k_9b_0) \quad (18)$$

Wenn der photostationäre Zustand erreicht wird, ist

$$\dot{X}_\infty = 0 \quad (19)$$

Demnach ist das Isomerenverhältnis: $\frac{b_\infty}{c_\infty} = \frac{k_7}{k_6} \cdot \frac{k_8}{k_9}$ (20)

Die Zusammensetzung des photostationären Gleichgewichts hängt hier also nur von dem Anregungsverhältnis $\frac{k_6}{k_7}$ und dem Zerfallsverhältnis $\frac{k_8}{k_9}$ ab.

Da $b_o = b_\infty + c_\infty = c_\infty\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right)$ ist, folgt aus (20)

$$b_o = c_\infty \frac{k_7k_8 + k_6k_9}{k_6k_9} \quad (21)$$

Aus (21) und (18) folgt:

$$\dot{c} = \frac{a''}{k_8+k_9} \left(k_7k_8 + k_6k_9\right)(c_\infty - c) \quad (22)$$

Nach Definition ist $\phi_{isc} = k_4/(k_2 + k_3 + k_4)$ (23) die Intersystemcrossing-Ausbeute und $\tau_o = 1/(k_5 + k_5^*)$ (24) die Lebensdauer des reinen Sensibilisators im Triplettzustand bei Abwesenheit von Löschsubstanzen.

Damit erhält man aus (22) und (15)

$$\dot{c} = \frac{I_A\phi_{isc}\cdot\left(\frac{k_6k_9 + k_7k_8}{k_8 + k_9}\right)\cdot(c_\infty - c)}{1/\tau_o+k_6b+k_7c} \quad (25)$$

$$\dot{X} = \frac{I_A\phi_{isc}\cdot\left(\frac{k_6k_9 + k_7k_8}{k_8 + k_9}\right)\cdot(X_\infty - X)}{1/\tau_o+(k_7-k_6)X+k_6b_o} \quad (26)$$

oder:

$$\dot{X} = I_A \frac{A_K(X_\infty - X)}{B_K + C_KX} \quad (27),$$

mit $$\frac{A_K}{C_K} = \frac{\phi_{isc}\left(1 + \frac{b_\infty}{c_\infty}\right)}{(k_7/k_6-1)(k_8/k_9+1)}$$

oder:

$$\frac{A_K}{C_K} = \frac{\phi_{isc}\left(1 + \frac{b_\infty}{c_\infty}\right)}{\left(\frac{k_7}{k_6} -1\right)\left(\frac{b_\infty}{c_\infty}\frac{k_6}{k_7} + 1\right)} \quad (28)$$

und $$\frac{B_K}{C_K} = \frac{1/\tau_o + k_6b_o}{k_7 - k_6} \quad (29)$$

Zwischen dieser Gleichung und dem Zeitgesetz bei der quasi-stationären Behandlung von enzymatisch katalysierten Reaktionen nach Michaelis Menten besteht eine formale Ähnlichkeit [20, 21]. Dem Triplettsensibilisator entspricht ein Enzym, das mit dem Substrat reversibel einen Komplex bildet, der unter Regenerierung des Enzyms in das Endprodukt übergeht.

Für die wahre differentielle Quantenausbeute φ_o^B, die sich auf den Umsatz zum Zeitpunkt t_o bezieht, gilt [19]:

$$\varphi_o^B = -\frac{\dot{b}_o}{I_A} = \frac{\dot{x}_o}{I_A} \qquad (30)$$

Nach (22) erhält man hieraus:

$$\varphi_o^B = \frac{\left(\frac{k_6 k_9 b_o}{k_8+k_9}\right)\varnothing_{isc}}{1/\tau_o + k_6 b_o} \qquad (31)$$

Geht man von der reinen cis-Form aus, erhält man analog:

$$\varphi_o^C = -\frac{\dot{c}_o}{I_A} = \frac{\left(\frac{k_7 k_8 c_o}{k_8+k_9}\right)\varnothing_{isc}}{1/\tau_o + k_7 c_o} \qquad (32)$$

Zwischen den reziproken Quantenausbeuten und den reziproken Ausgangskonzentrationen besteht ein linearer Zusammenhang:

$$\frac{1}{\varphi_o^B} = \frac{1}{\varnothing_{isc}} \frac{k_8+k_9}{k_9} \cdot \left(1 + \frac{1}{\tau_o k_6 b_o}\right) \qquad (33)$$

$$\frac{1}{\varphi_o^c} = \frac{1}{\phi_{isc}} \frac{k_8+k_9}{k_8} \left(1 + \frac{1}{\tau_o k_7 c_o} \right) \quad (34)$$

Auch hier liegt eine Analogie zur Enzymkinetik vor: Bei der Methode nach Lineweaver-Burk wird die reziproke Anfangsgeschwindigkeit gegen die reziproke Ausgangskonzentration aufgetragen

Durch Extrapolation auf unendlich große Konzentrationen erhält man die Quantenausbeuten für den Fall, daß die gesamte Triplettenergie des Sensibilisators auf das Substrat übertragen wird:

$$\lim_{b_o \to \infty} \varphi_o^B = \phi^B = \frac{k_9}{k_8+k_9} \cdot \phi_{isc} \quad (35)$$

$$\lim_{c_o \to \infty} \varphi_o^c = \phi^C = \frac{k_8}{k_8+k_9} \cdot \phi_{isc} \quad (36)$$

Aus Gleichung (33) ist ersichtlich, daß bei relativ großen Triplettlebensdauern des Sensibilisators ($1/\tau_o << k_6 b_o$) schon bei geringen Substratkonzentrationen keine Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten mehr vorliegt ($\phi^B = \varphi_o^B$).

Aus (35), (36) und (20) folgt:

$$\frac{\phi^C}{\phi^B} = \frac{k_8}{k_9} = \frac{b_\infty}{c_\infty} \frac{k_6}{k_7} \quad (37)$$

$$\phi^B + \phi^C = \phi_{isc} \quad (38)$$

Wenn eine photosensibilisierte Isomerisierung durch diesen Mechanismus beschrieben werden kann, ist es möglich, das Zerfallsverhältnis k_8/k_9 , das Anregungsverhältnis k_6/k_7 und die Intersystemcrossing-Ausbeute ϕ_{isc} des Sensibilisators allein mit Methoden der stationären Kinetik zu erhalten. Das Isomerenverhältnis b_∞/c_∞ sowie die Quantenausbeuten ϕ^C und ϕ^B beziehungsweise die Größen A_K/C_K und B_K/C_K , die aus der kinetischen Analyse des Reaktionsverlaufs zugänglich sind (siehe Teil B II), liefern dazu die erforderlichen Werte.

Mechanismus I b

In Gegenwart einer Löschsubstanz Q kann die Triplettform T desaktiviert werden :

$$T + Q \xrightarrow{k_{13}} B + Q''$$

$$T + Q \xrightarrow{k_{14}} C + Q''$$

Ergänzt man das Schema Ia durch diese zusätzlichen Löschreaktionen, erhält man für die Konzentration von T :

$$t = \frac{a''(k_6 b + k_7 c)}{k_8 + k_9 + q\,(k_{13} + k_{14})} \qquad (39)$$

Damit wird $\dot{c} = \dfrac{a''(k_6 b(k_9+k_{12}q) - k_7 c(k_8+k_{13}q))}{k_8+k_9+q(k_{13}+k_{14})}$ (40)

Die Zusammensetzung des Photostationären Gemisches ergibt sich zu

$$\frac{b_\infty}{c_\infty} = \frac{k_7}{k_6} \cdot \frac{k_8+k_{13}q}{k_9+k_{14}q} \qquad (41)$$

Daraus folgt die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\dot{X} = I_A \varphi_{isc} \cdot \frac{\left(\frac{k_6(k_9+k_{14}q)+k_7(k_8+k_{13}q)}{(k_8+k_9)+(k_{13}+k_{14})q} \right) (X_\infty - X)}{1/\tau_o + (k_7-k_6)X+k_6 b_o} \quad (42)$$

Stellt man diese Beziehung in der Form (22) dar, gilt:

$$\frac{A_K}{C_K} = \varphi_{isc} \cdot \frac{\left(1 + \frac{b_\infty}{c_\infty} \right)}{\left(\frac{k_7}{k_6} - 1 \right) \left| \frac{q(k_{13}+k_{14})+k_8+k_9}{k_9} \right|} \quad (43)$$

Für $\frac{B_K}{C_K}$ ergibt sich wieder die Form (29).

Wenn T nur zu B desaktiviert wird ($k_{14} = 0$), vereinfachen sich die Beziehungen:

$$\frac{b_\infty}{c_\infty} = \frac{k_7}{k_6} \frac{(k_8+k_{13}q)}{k_9} \quad (44)$$

Damit erhält man für $\frac{A_K}{C_K}$ die Form (28).

Wenn die Quencherkonzentration q konstant bleibt, kann zwischen Mechanismus I a und I b nicht unterschieden werden. Erst durch eine Sekundärauswertung von Konzentrationsreihen mit variablem q kann man den Einfluß des Quenchers auf den Reaktionsverlauf erkennen.

Mechanismus I c

Nach [2] Werden bei der Energieübertragung die beiden Isomeren B" und C" im Triplettzustand gebildet, die dann in einem Folgeschritt in die gemeinsame Zwischenstufe T übergehen, die wiederum in B und C zerfällt. Es wird außerdem angenommen, daß zwischen B" und T ein Gleichgewicht besteht. B" soll zusätzlich durch einen Quencher Q desaktiviert werden:

$$A'' + B \xrightarrow{k_6} A + B''$$

$$A'' + C \xrightarrow{k_7} A + C''$$

$$B'' \underset{k_{\underline{10}}}{\overset{k_{10}}{\rightleftharpoons}} T$$

$$C'' \xrightarrow{k_{11}} T$$

$$B'' + C \xrightarrow{k_{12}} B + Q''$$

Erweitert man das Reaktionsschema I a um diese Reaktionsschritte, erhält man mit den steady-state-Bedingungen $\dot{c}'' = 0$ und $\dot{b}'' = 0$ die Konzentration von T zu

$$t = a''\left(\frac{k_7 c + k_6 b k_{10}/(k_{10} + k_{12}q)}{k_8+k_9 + k_{\underline{10}}k_{12}q/(k_{10}+k_{12}q)}\right) \quad (45)$$

Damit wird:

$$\dot{c} = a'' \frac{(-k_7 c(k_8+k_{\underline{10}}k_{12}/(k_{10}+k_{12}q)) + k_6 k_9 b k_{10}/(k_{10}+k_{12}q))}{k_8+k_9 + k_{\underline{10}}k_{12}q/(k_{10}+k_{12}q)} \quad (46)$$

Mit $\dot{c}_\infty = 0$ im photostationären Zustand erhält man :

$$\frac{b_\infty}{c_\infty} = \frac{k_7}{k_6 k_9 k_{10}} \quad (k_8(k_{10} + k_{12}q) + \underline{k_{10}} k_{12}q) \qquad (47)$$

Das Isomerenverhältnis ist linear von der Löscherkonzen - tration q abhängig.
Für die Geschwindigkeitsgleichung erhält man :

$$\dot{X} = I_A \phi_{isc} \frac{\left(\frac{(k_7(k_8+\underline{k_{10}}k_{12}q/(k_{10}+k_{12}q))+k_6k_9k_{10}/(k_{10}+k_{12}q)}{k_8+k_9+\underline{k_{10}}k_{12}q/(k_{10}+k_{12}q)} \right)(X_\infty - X)}{1/\tau_o + k_6 b_o + (k_7 - k_6)X} \qquad (48)$$

(48) läßt sich analog zu (27) darstellen als

$$\dot{X} = \frac{A_K(X_\infty - X)}{B_K + C_K X}$$

Auch hier hat A_K/C_K die Form (28) , und B_K/C_K hat die Form (29).

Bei Abwesenheit des Quenchers Q vereinfachen sich die Gleichungen (47) und (48) zu

$$\frac{b_\infty}{c_\infty} = \frac{k_7}{k_6} \cdot \frac{k_8}{k_9} \quad \text{und} \quad \dot{X} = I_A \phi_{isc} \frac{\left(\frac{k_7 k_8 + k_6 k_9}{k_8 + k_9} \right) \cdot (X_\infty - X)}{1/\tau_o + k_6 b_o + (k_7 - k_6) X}$$

Diese Beziehungen stimmen formal mit den Gleichungen (20) und (26) des Mechanismus Ia überein. Mit Hilfe der stationären Kinetik läßt sich also nicht entscheiden, ob das gemeinsame Triplett T direkt oder über Zwischenstufen, die sich ineinander umwandeln, erreicht wird.

Mechanismus II

Die reversible Energieübertragung zwischen dem Donor A und den Akzeptoren B und C [10] kann durch den folgenden Mechanismus beschrieben werden:

$$A'' + B \underset{k_{\underline{6}}}{\overset{k_6}{\rightleftharpoons}} A + T$$

$$A'' + C \underset{k_{\underline{7}}}{\overset{k_7}{\rightleftharpoons}} A + T$$

$$T \xrightarrow{k_8} B$$

$$T \xrightarrow{k_9} C$$

In Analogie zum Reaktionsschema I a findet man mit Hilfe der Bodenstein-Hypothese die Beziehungen:

$$t = \frac{a''(k_6 b + k_7 c)}{a(k_6 + k_7) + k_8 + k_9} \quad (49)$$

$$a'' = \frac{I_A \Phi_{isc}}{1/\tau_o + (k_6 b + k_7 c)(k_8 + k_9)/(a(k_{\underline{6}} + k_{\underline{7}}) + (k_8 + k_9))} \quad (50)$$

Damit wird $\dot{c} = a'' \dfrac{(-k_7 c(k_8 + k_6 a) + k_{\underline{6}} b(k_9 + k_{\underline{7}} a))}{a(k_6 + k_7) + k_8 + k_9}$ (51)

mit $\dot{c}_\infty = 0$ wird

$$\frac{b_\infty}{c_\infty} = \frac{k_7(k_8 + k_{\underline{6}} a)}{k_6(k_9 + k_{\underline{7}} a)} \quad (52)$$

$$\dot{X} = I_A \phi_{isc} \frac{\left(\frac{(k_6(k_9+k_7 a)+k_7(k_8+k_6 a))}{k_8+k_9 + (k_6+k_7)a} \right) \cdot (X_\infty - X)}{1/\tau_o + (k_6 b_o + (k_7-k_6)X) \cdot (k_8+k_9)/(k_8+k_9 + a(k_6+k_7))} \quad (53)$$

Das Zeitgesetz besitzt dieselbe Form wie (27).

Für $\frac{A_K}{C_K}$ erhält man: $$\frac{A_K}{C_K} = \phi_{isc} \frac{\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1 \right) \cdot \left(1 + \frac{a(k_6+k_7)}{k_8+k_9} \right)}{\left(\frac{k_7}{k_6} - 1 \right) \cdot \left(\frac{b_\infty}{c_\infty} \cdot \frac{k_6}{k_7} + 1 \right)} \quad (54)$$

Hier ist es nicht mehr möglich, ϕ_{isc} allein aus kinetischen Daten zu ermitteln.

$$\frac{B_K}{C_K} = \frac{\frac{1}{\tau_o} \left(\frac{a(k_6+k_7)}{k_8+k_9} + 1 \right) + k_6 b_o}{k_7 - k_6} \quad (55)$$

Für die Quantenausbeute gilt:

$$\phi^B = \frac{k_9+k_7 a}{k_8+k_9 + a(k_6+k_7)} \cdot \phi_{isc} \quad (56)$$

$$\phi^C = \frac{k_8+k_6 a}{k_8+k_9 + a(k_6+k_7)} \cdot \phi_{isc} \quad (57)$$

Wenn nur zwischen der trans-Form B und dem Sensibilisator A ein reversibler Energieaustausch stattfindet, besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Isomerenverhältnis und der Sensibilisatorkonzentration:

$$\frac{b_\infty}{c_\infty} = \frac{k_7(k_8+k_6 a)}{k_6 k_9} \quad (58)$$

Durch Variation von a lassen sich alle Konstantenverhältnisse bestimmen. Damit kann in diesem Sonderfall ϕ_{isc} ermittelt werden.

Mechanismus III

Es ist denkbar, daß der angeregte Sensibilisator auch ohne Energieübertragung gelöscht wird (Energiedissipation, energy wastage). Bei der Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor können die Exciplexe E und E' entstehen, die teils in das angeregte Triplett T, teils in den elektronischen Grundzustand B und C übergehen [22,23,24].

$$A'' + B \xrightarrow{k_6} E$$
$$A'' + C \xrightarrow{k_7} E'$$
$$E \xrightarrow{k_{15}} A + T$$
$$E \xrightarrow{k_{16}} A + B$$
$$E' \xrightarrow{k_{17}} A + T$$
$$E' \xrightarrow{k_{18}} A + C$$
$$T \xrightarrow{k_8} B$$
$$T \xrightarrow{k_9} C$$

Wendet man die Bodenstein-Hypothese an, gelangt man zu den Konzentrationen der kurzlebigen Zwischenstufen E, E' und T:

$$e = \frac{k_6 a''b}{k_{15}+k_{16}} \quad (59)$$

$$e' = \frac{k_7 a''c}{k_{17}+k_{18}} \quad (60)$$

$$t = \frac{a''}{k_8+k_9}\left(\frac{k_{15}k_6 b}{k_{15}+k_{16}} + \frac{k_{17}k_7 c}{k_{17}+k_{18}}\right) \quad (61)$$

mit $\dot{c} = -k_7 a''c + k_9 t + k_{18} e'$ erhält man hieraus:

$$\dot{c} = \frac{a''}{k_8+k_9}\left|\frac{-k_7 k_8 k_{17} c}{k_{17}+k_{18}} + \frac{k_6 k_9 k_{15} b}{k_{15}+k_{16}}\right| \quad (62)$$

Mit $\dot{c}_\infty = 0$ folgt hieraus:

$$\frac{b_\infty}{c_\infty} = \frac{k_8}{k_9} \cdot \frac{k_{17}}{k_{17}+k_{18}} \cdot \frac{k_{15}+k_{16}}{k_{15}} \cdot \frac{k_7}{k_6} \quad (63)$$

Hieraus läßt sich schließlich das Zeitgesetz in der zu (27) analogen Form darstellen:

$$\dot{X} = \left| \frac{I_A \phi_{isc}}{k_8+k_9} \right| \cdot \frac{\left| \frac{k_7 k_8 k_{17}}{k_{17}+k_{18}} + \frac{k_6 k_9 k_{15}}{k_{15}+k_{16}} \right| (X_\infty - X)}{1/\tau_o + k_6 b_o + (k_7 - k_6) X} \quad (64)$$

$$\frac{A_K}{C_K} = \frac{\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1 \right) \phi_{isc}}{(k_8/k_9+1)(1+k_{16}/k_{17})(k_7/k_6-1)} \quad (65)$$

Hier ist es nicht möglich, A_K/C_K in der zu (28) analogen Form anzugeben, da das Isomerenverhältnis b_∞/c_∞ die Reaktionskonstanten der cis- und trans-Form enthält:

$$\frac{b_\infty}{c_\infty} \frac{k_6}{k_7} = \frac{k_8}{k_9} \frac{(1 + k_{16}/k_{15})}{(1 + k_{18}/k_{17})} \quad (66)$$

$\frac{B_K}{C_K}$ läßt sich in der Form (29) darstellen.

Für die Quantenausbeuten folgt:

$$\phi^B = \phi_{isc} \cdot \frac{k_9}{k_8+k_9} \left(1 - \frac{k_{16}}{k_{15}+k_{16}} \right) \quad (67)$$

$$\phi^C = \phi_{isc} \cdot \frac{k_8}{k_8+k_9} \left(1 - \frac{k_{18}}{k_{17}+k_{18}} \right) \quad (68)$$

Die reale Quantenausbeute wird gegenüber der idealen Quantenausbeute (siehe (35),(36)) um den Beitrag der Energiedissipation verringert.

$$\phi^B + \phi^C \neq \phi_{isc}$$

Findet bei beiden geometrischen Isomeren eine solche Energiedissipation statt, läßt sich die Intersystemcrossing-Ausbeute des Sensibilisators nicht allein mit Methoden der stationären Kinetik bestimmen.

Wenn nur ein geometrisches Isomeres (z.B. die trans-Form) einen Exciplex bildet, vereinfacht sich (63) zu

$$\frac{b_\infty}{c_\infty} = \frac{k_8}{k_9}\left(1 + \frac{k_{16}}{k_{15}}\right)\frac{k_7}{k_6} \qquad (69)$$

Wenn k_8/k_9 durch ein unabhängiges Experiment bekannt ist, kann ϕ_{isc} mit k_6/k_7 und b_∞/c_∞ aus (69) und (65) erhalten werden.

Allen diskutierten mechanistischen Varianten der physikalisch sensibilisierten cis-trans-Isomerisierung liegt dieselbe analytische Form des Zeitgesetzes zugrunde :

$$\dot{X} = \frac{I_A \cdot A_K (X_\infty - X)}{B_K + C_K X} \qquad (27)$$

Diese Differentialgleichung läßt sich geschlossen lösen, da die vom Sensibilisator A absorbierte Lichtmenge I_A zeitlich konstant ist.

$$\frac{dX}{X_\infty - X}\left(1 + \frac{C_K}{B_K} \cdot X\right) = I_A \cdot \frac{A_K}{B_K}\, dt$$

mit $$\frac{X}{X_\infty - X} = -1 + \frac{X_\infty}{X_\infty - X}$$ folgt

$$\frac{dX}{X_\infty - X}\left(1 + X_\infty \cdot \frac{C_K}{B_K}\right) - dX = I_A \cdot \frac{A_K}{B_K}\, dt$$

Integriert man ab $X_o = 0$ und $t = 0$, so findet man

$$- \ln\left|\frac{X_\infty - X}{X_\infty}\right| - \frac{C_K}{B_K} \cdot X = I_A \cdot \frac{A_K}{B_K} t$$

oder $$X + \left(\frac{B_K}{C_K} + X_\infty\right) \cdot \ln\left(\frac{X_\infty - X}{X_\infty}\right) = - I_A \cdot \frac{A_K}{C_K} \cdot t \quad (70) \text{ (siehe } ^{20)}).$$

Bei der kinetischen Analyse der physikalisch sensibilisierten Isomerisierung ist es nicht erforderlich, beide geometrischen Isomeren zu untersuchen. Man erhält bereits alle kinetischen Größen (k_8/k_9, k_6/k_7, Φ_{isc}), wenn man den gesamten Reaktionsverlauf, ausgehend von einer isomeren Form, betrachtet. Wertet man aber nur den Anfangsbereich der Reaktion aus (Gl. (33) und (34)), müssen beide Isomere untersucht werden, um dieselben Informationen zu erhalten [25].

Bei den bisherigen Versuchen, den Reaktionsverlauf zu analysieren, wurden lediglich Sonderfälle betrachtet. Es wurde angenommen, daß bei Sensibilisatoren mit genügend großer Triplettenergie die Energieübertragung auf B und C diffusionskontrolliert verläuft ($k_6 = k_7$) [5].
Da C_K dann = 0 wird, vereinfacht sich (70) zu

$$- \ln\left|\frac{X_\infty - X}{X_\infty}\right| = I_A \frac{A_K}{B_K} t \quad (71)$$

Gl. (71) entspricht formal dem Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung. Wertet man nach dieser Beziehung aus, muß der Endwert X_∞ sehr genau bekannt sein, da schon geringe Abweichungen zu systematischen Fehlern führen [26].

Die Voraussetzung, daß $k_6 = k_7$ ist, ist sicherlich nie genau erfüllt, da die Geschwindigkeit der Energieübertragung auch von individuellen Wechselwirkungen zwischen Sensibilisator und Akzeptor abhängt [27].

Im folgenden Abschnitt werden Methoden beschrieben, die auch dann eine exakte kinetische Analyse ermöglichen, wenn k_6 und k_7 voneinander verschieden sind.

III. Darstellung verschiedener graphischer und numerischer Auswertungsverfahren

Im Gegensatz zu gaschromatographischen Konzentrationsbestimmungen läßt sich eine Reaktion durch spektralphotometrische Messungen im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen Gesetzes wesentlich exakter verfolgen. Der zeitliche Verlauf der Extinktionen bei mehreren Wellenlängen in einem möglichst großen Spektralbereich ermöglicht Aussagen über die Art und Zahl der beobachtbaren Reaktionsteilschritte.

a) Extinktionsdiagramme [4,8]

Die Extinktionsänderung eines Reaktionsgemisches bei r Teilreaktionen läßt sich allgemein beschreiben durch

$$\Delta E(t) = \sum_{i=1}^{r} q_{k\lambda}\, x_k(t) \quad \text{mit} \quad q_k = l\left(\sum_{i=1}^{n} \nu_i \varepsilon_i\right)$$

Dabei ist E_λ die Extinktion bei der Wellenlänge λ

x_K die Reaktionslaufzahl der k-ten Teilreaktion

l die Schichtdicke der Meßküvette (bei den folgenden Versuchen stets 1 cm)

q_k die stöchiometrische Summe der Extinktionskoeffizienten aller während der Reaktion veränderten Stoffe.

Läuft lediglich eine durch A sensibilisierte cis-trans-Isomerisierung zwischen B und C ab, liegt eine linear unabhängige Reaktion vor (s = 1). Dann gilt:

$$\Delta E_\lambda = q_\lambda \, X \; (72) \text{ mit } q_\lambda = l \, (-\varepsilon_{C\lambda} + \varepsilon_{B\lambda}) \quad (73)$$

$$E_\lambda(t) = E_{o_\lambda} + q_\lambda X(t) \quad (74)$$

$$E_{\infty_\lambda} = E_{o_\lambda} + q_\lambda X_\infty \quad (75)$$

Geht man von der reinen B-Form aus, erhält man die Anfangsextinktion $E_{o_\lambda} = E_{A_\lambda} + b_o \varepsilon_{B_\lambda} l$ (76), wobei die Extinktion E_A des Sensibilisators zeitlich konstant ist.

Zwischen den bei verschiedenen Wellenlängen zum selben Zeitpunkt gemessenen Extinktionen besteht der Zusammenhang:

$$E_1 = (E_{01} - \frac{q_1}{q_2} E_{02}) + \frac{q_1}{q_2} E_2 \quad (77)$$

Für alle Wellenlängenkombinationen erhält man Geraden der Steigung q_1/q_2. Wenn man die Ergebnisse einer Meßreihe bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen in einem Extinktionsdiagramm darstellt, liegen die Anfangspunkte auf der Extinktions-Konzentrationsgeraden AB

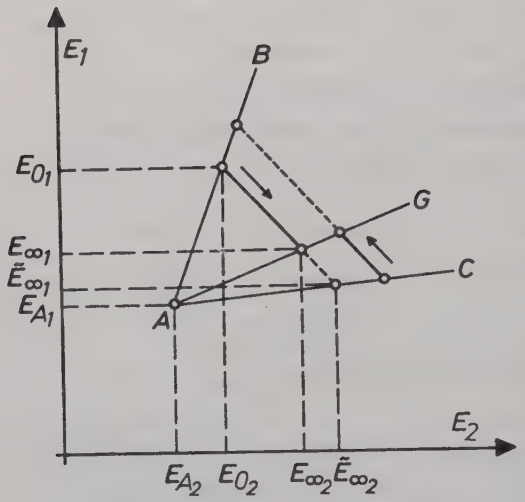


Abb. 1
Schematisches Extinktionsdiagramm für eine sensibilisierte reversible Isomerisierung

mit der Steigung $\varepsilon_{B1}/\varepsilon_{B2}$, deren Ursprung wegen der Absorption E_A des Sensibilisators gegenüber dem Koordinatenursprung verschoben ist (Abb.1). Die Endpunkte liegen auf der Geraden AG, deren Lage von der Zusammensetzung des photostationären Gleichgewichts abhängt. Geht man von der reinen cis-Form C aus, gilt analog:

$$E_{o_\lambda} = E_{A_\lambda} + \varepsilon_{C_\lambda} \cdot c_o \quad (78)$$

In diesem Fall verlaufen die E-Diagramme in der entgegengesetzten Richtung bis zu den Endpunkten, die wieder auf den Geraden AG liegen. Die Ausgangspunkte befinden sich auf der Extinktions-Konzentrationsgeraden AC mit der Steigung $\varepsilon_{C1}/\varepsilon_{C2}$ [28].

Wenn die Umwandlung von B in C vollständig wäre, würde der fiktive Endpunkt dieser Reaktion ebenfalls auf der Extinktions-Konzentrationsgeraden AC liegen (Abb. 1). Für diesen Fall gelten die Beziehungen:

$$\tilde{E}_{\infty\lambda} = E_{O\lambda} + q_\lambda \tilde{X}_\infty \quad (79), \quad \tilde{X}_\infty = b_O \quad (80)$$

Mit (74) erhält man daraus:

$$\frac{q_\lambda}{\varepsilon B_\lambda} = \frac{\tilde{E}_{\infty\lambda} - E_{O\lambda}}{E_{O\lambda} - E_{A\lambda}} \quad (81)$$

Aus (74) und (77) erhält man:

$$X = \frac{E_\lambda - E_{O\lambda}}{\tilde{E}_{\infty\lambda} - E_{O\lambda}} X_\infty = \frac{E_\lambda - E_{O\lambda}}{\tilde{E}_{\infty\lambda} - E_{O\lambda}} b_O \quad (82)$$

Wenn b_O bekannt ist, läßt sich also die Reaktionslaufzahl X zu jedem Zeitpunkt aus den entsprechenden Streckenverhältnissen, die aus dem E-Diagramm entnommen werden können, bestimmen.

Für die relativen Konzentrationen, bezogen auf die experimentell erreichten Endpunkte E_∞, folgt aus (74) und (75)

$$\frac{X}{X_\infty} = \frac{E_\lambda - E_{O\lambda}}{E_{\infty\lambda} - E_{O\lambda}} \quad (83)$$

Die Zusammensetzung des photostationären Gemisches läßt sich ebenfalls aus den E-Diagrammen ermitteln: Aus der Beziehung $b_O = b_\infty + c_\infty$ und $X_\infty = c_\infty$ ergibt sich mit (74) und (75)

$$\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right) = \frac{E_{O\lambda} - E_{A\lambda}}{E_{\infty\lambda} - E_{O\lambda}} \cdot \frac{q_\lambda}{\varepsilon B_\lambda}$$

Mit (81) und (76) erhält man daraus:

$$\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right) = \frac{\tilde{E}_{\infty_\lambda} - E_{o_\lambda}}{E_{\infty_\lambda} - E_{o_\lambda}} \quad (84)$$

Finden neben der sensibilisierten Photoreaktion noch störende Nebenreaktionen statt, liegt keine einheitliche Reaktion mehr vor (s>1). In diesem Fall erhält man gekrümmte E-Diagramme).

b) Extinktions-Zeit-Gleichungen

Das der physikalisch sensibilisierten Isomerisierung zugrundeliegende Zeitgesetz (siehe B II)

$$\dot{X} = \frac{I_A A_K (X_\infty - X)}{B_K + C_K X} \quad (27)$$

läßt sich mit Hilfe des Lambert Beerschen Gesetzes (74) umformen in

$$\dot{E} = \frac{I_A A_K (E_\infty - E)_\lambda}{B_K + \frac{(E - E_o)_\lambda}{q_\lambda} C_K} \quad (85)$$

Die vom Sensibilisator absorbierte Lichtmenge I_A läßt sich berechnen, wenn eine Reihe von experimentellen Voraussetzungen erfüllt ist [4]: einfache Geometrie von Strahlungsquelle und Reaktionsgefäß, vollständige und gleichmäßige Ausleuchtung, ständige Durchmischung. Man erhält:

$$I_A = 10^3 \, I_o \, \varepsilon'_A \, a \, \frac{(1 - 10^{-E'})}{E'} \quad (86)$$

Dabei ist I_A die vom Sensibilisator A absorbierte Lichtmenge in Einstein/l sec

I_o die aktinometrisch bestimmte Intensität des eingestrahlten monochromatischen Lichtes in Einstein/cm^2 sec

ε'_A der Extinktionskoeffizient des Sensibilisators A bei der Bestrahlungswellenlänge λ'

E' die (in diesem Falle konstante) Extinktion der Lösung bei der eingestrahlten Wellenlänge

l die Schichttiefe der Reaktionsküvette in cm

Da die experimentellen Bedingungen so gewählt werden, daß bei der Wellenlänge λ' nur der Sensibilisator, der sich selbst nicht verändert, absorbiert, vereinfacht sich (86) zu

$$I_A = 10^3 \frac{I_o}{l} (1 - 10^{-E'}) \quad (87)$$

I_A kann somit als konstanter Faktor in die Differentialgleichung einbezogen werden.

Mit den Abkürzungen

$$Z_1 = I_A E_\infty \cdot \frac{A_K}{B_K - \frac{E_o}{q} \cdot C_K} \quad (88)$$

$$Z_2 = -I_A \cdot \frac{A_K}{B_K - \frac{E_o}{q} \cdot C_K} \quad (89)$$

und

$$Z_3 = \frac{C_K}{B_K q - E_o C_K} \quad (90)$$

läßt sich (85) als dreikonstantige Differentialgleichung darstellen [29]

$$\dot{E} = \frac{Z_1 + Z_2 E}{1 + Z_3 E} \quad (91)$$

Es gelten die Beziehungen:

$$\frac{Z_1}{Z_2} = - E_\infty \quad (92)$$

$$\frac{Z_2}{Z_3} = -I_A \cdot \frac{A_K}{C_K} q \quad (93)$$

$$\frac{1}{Z_3} = \frac{B_K}{C_K} q - E_o \quad (94)$$

Wenn I_A, q und E_o bekannt sind, erhält man A_K/C_K und B_K/C_K. Damit sind Aussagen über die Reaktionskonstanten möglich (Siehe Teil B II und Teil C).

Zur Auswertung der Differentialgleichung (91) bieten sich mehrere Verfahren an:

1. Formale Integration der Extinktions-Zeit-Funktion

Durch Umformen von (91) gelangt man zu der inhomogenen linearen Gleichung

$$dE = Z_1 \, dt + Z_2 \, E \, dt - Z_3 \, E \, dE \quad (95)$$

Bei der formalen Integration dieser Gleichung machen sich die experimentell bedingten Fehler viel weniger bemerkbar als bei der direkten Auswertung der Differentialgleichung [30,31,3

Integriert man zwischen den Zeiten t_1 und t_n, so folgt:

$$\int_{t_1}^{t_n} dE = Z_1 \int_{t_1}^{t_n} dt + Z_2 \int_{t_1}^{t_n} E\, dt - Z_3 \int_{t_1}^{t_n} E\, dE \quad (96)$$

Bei einer genügenden Anzahl von Meßpunkten läßt sich das Integrationsintervall $t_n - t_1$ beliebig variieren. Dadurch erhält man ein überbestimmtes Gleichungssystem, aus dem die Konstanten Z_i und die jeweiligen Standardabweichungen durch lineare Ausgleichsrechnung ermittelt werden können.
Im Gegensatz zu anderen Auswertungsverfahren wird hier die Kenntnis des experimentellen E_∞-Wertes nicht vorausgesetzt. Diese Größe läßt sich nach Gleichung (92) aus den Reaktionskonstanten Z_1 und Z_2 ermitteln. Dies ist dann von Bedeutung, wenn der Sensibilisator selbst nicht vollständig inert ist. Wertet man nur den anfänglichen einheitlichen Bereich aus, in dem noch keine merkliche Zersetzung des Sensibilisators stattfindet, kann der virtuelle Endpunkt E_∞ und damit nach Gl.(82) die Zusammensetzung des photostationären Gemisches für den fiktiven Fall, daß nur eine Energieübertragung ohne zusätzliche Nebenreaktionen des Sensibilisators stattfinden würde, bestimmt werden.

2. Formale Integration der relativen Konzentrations-Zeit-Funktion

Bei der direkten Auswertung der Extinktions-Zeit-Funktion hängen die Reaktionskonstanten Z_i nicht nur von den Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen, die in $\frac{A_K}{C_K}$ und $\frac{B_K}{C_K}$ zusammengefaßt sind, sondern auch noch von den Konzentrationen und den spektroskopischen Eigenschaften des Substrats und des Sensibilisators ab (q_λ , E_{A_λ}, E_{o_λ}). Siehe Gl. (88) bis (90). Dies kann unter Umständen dazu führen, daß bei bestimmten Beobachtungswellenlängen sehr ungünstige Zahlenwerte für die einzelnen Konstanten auftreten und die Auswertung dadurch mit großen Fehlern behaftet wird. Bei bekannten Endextinktionen können statt der direkt gemessenen Extinktionen auch die relativen Konzentrationen $\frac{X}{X_\infty}$ zur Auswertung herangezogen werden (Gl. (83)). Dies hat den Vorteil, daß die Reaktionskonstanten in diesem Fall wesentlich einfacher sind. Man kann annehmen, daß sich dies bei der Auswertung in Form geringerer Fehler bemerkbar macht.

Aus der Konzentrations-Zeit-Differentialgleichung (27) ergibt sich durch Division mit X_∞:

$$\frac{X}{X_\infty} = \frac{I_A \frac{A_K}{B_K} \cdot \left(1 - \frac{X}{X_\infty}\right)}{1 + \left(\frac{C_K}{B_K} X_\infty\right) \cdot \frac{X}{X_\infty}} \quad (97)$$

Setzt man die relativen Konzentrationen $\frac{X}{X_\infty}$ als Variable ein, erhält man mit den Abkürzungen

$$K_1 = I_A \frac{A_K}{B_K} \quad (98), \qquad K_2 = - I_A \frac{A_K}{B_K} \quad (99)$$

und

$$K_3 = \frac{C_K}{B_K} X_\infty \quad (100)$$

$$\frac{X}{X_\infty} = \frac{K_1 + K_2 \frac{X}{X_\infty}}{1 + K_3 \frac{X}{X_\infty}} \quad (101)$$

(Zur Unterscheidung von der direkten Extinktionsauswertung werden die Konstanten hier mit K_i bezeichnet.) Obwohl sich Gl. (101) auch als zweikonstantiger Ansatz formulieren ließe, wurde die dreikonstantige Form bewußt beibehalten, um die Ergebnisse beider Verfahren direkt miteinander vergleichen zu können.

Es gelten die Beziehungen:

$$\frac{K_1}{K_2} = - 1 \quad (102), \qquad \frac{K_2}{K_3} = -I_A \cdot \frac{A_K}{C_K} \frac{1}{X_\infty} \quad (103)$$

Zwischen den Konstanten K_i und Z_i besteht folgender Zusammenhang:

$$\frac{K_2}{K_3} = \left(\frac{Z_2}{Z_3}\right)_\lambda \frac{1}{q_\lambda X_\infty} \quad (104)$$

$$\frac{1}{Z_{3\lambda}} + E_{o_\lambda} = \frac{|E_\infty - E_o|_\lambda}{K_3} \quad (105)$$

K_2 hängt (neben der Lichtintensität) nur von den kinetischen Größen in A_K und B_K ab.

Nach (21) ist

$$X_\infty = \frac{b_o}{\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right)}$$

Damit wird aus (100):

$$K_3 = \frac{b_o}{\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right)} \cdot \frac{C_K}{B_K} \quad (106)$$

Mit (29) folgt daraus:

$$K_3 = \frac{\left(\frac{k_7}{k_6} - 1\right)}{\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right)} \cdot \frac{b_o}{\left(\frac{1}{\tau_o k_6} + b_o\right)} \quad (107)$$

oder

$$\frac{1}{K_3} = \frac{\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right)}{(k_7/k_6 - 1)} \cdot \left(1 + \frac{1}{\tau_o k_6 b_o}\right) \quad (108)$$

$$\lim_{b_o \to \infty} K_3 = K_{3\infty} = \frac{(k_7/k_6 - 1)}{\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right)} \quad (109)$$

Bei K_3 besteht dieselbe Konzentrationsabhängigkeit wie bei den Quantenausbeuten (Gl. 33). Auch hier liegt schon im Bereich kleiner Substratkonzentrationen keine meßbare Konzentrationsabhängigkeit mehr vor, wenn die Lebensdauer τ_o des Sensibilisators genügend groß ist. ($1/\tau_o \ll k_6 b_o$).

3. Graphische Darstellung der Ergebnisse der formalen Integration

Bei bekanntem E_∞ kann die Extinktions-Zeit-Differentialgleichung (95) in einen zweikonstantigen Ansatz umgewandelt und damit auch graphisch ausgewertet werden.

Aus (96) und (97) folgt:

$$(1 + Z_3 E)\, dE = Z_2\, (E_\infty - E)\, dt \quad (110)$$

Die formale Integration zwischen den Grenzen t_o und t liefert:

$$\left| E + \frac{Z_3}{2} E^2 \right|_{E_o}^{E} = Z_2 \int_{t_o}^{t} (E_\infty - E)\, dt$$

oder

$$E - E_o + \frac{Z_3}{2} (E^2 - E_o^2) = Z_2 \int_{t_o}^{t} (E_\infty - E)\, dt$$

durch Division mit $(E - E_o)$ und Umformung gelangt man zu der linearen Beziehung

$$E = -\left(\frac{2}{Z_3} + E_o\right) + 2\,\frac{Z_2}{Z_3}\,\frac{\int_{t_o}^{t} (E_\infty - E)\, dt}{(E - E_o)} \quad (111)$$

Wenn der funktionale Zusammenhang durch die Meßwerte erfüllt wird, erhält man eine Gerade, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt $\frac{Z_2}{Z_3}$ und Z_3 bestimmt werden können.

4. Auswertung des integrierten Zeitgesetzes

Das integrierte Zeitgesetz liefert keinen leicht überschaubaren Zusammenhang zwischen Stoffumsatz und Reaktionszeit:

$$X + \left(\frac{B_K}{C_K} + X_\infty\right)\cdot \ln\left(\frac{X_\infty - X}{X_\infty}\right) = - I_A \frac{A_K}{C_K}\cdot t \quad (70)$$

Um festzustellen, ob die Meßwerte den funktionalen Zusammenhang wiedergeben, kann man Gl. (70) in eine lineare Beziehung umformen. Mit (73) erhält man die Geradengleichung

$$\frac{E - E_o}{t} = - \left(\frac{B_K}{C_K} q + E_\infty - E_o\right)\cdot \ln\left(\frac{E - E_\infty}{E_o - E_\infty}\right)\cdot\frac{1}{t} - I_A \frac{A_K}{C_K} q \quad (112)$$

Zur Auswertung wird die Kenntnis der Endextinktion vorausgesetzt.

Mit (93) und (94) läßt sich Gl. (112) auch darstellen als

$$\frac{E - E_o}{t} = - \left(\frac{1}{Z_3} + E_\infty\right)\cdot \ln\left(\frac{E - E_\infty}{E_o - E_\infty}\right)\cdot\frac{1}{t} + \frac{Z_2}{Z_3} \quad (113)$$

5. Auswertung des Anfangsbereichs der Reaktion

Für die Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t = 0 gelten die Beziehungen:

$$\dot{X}_o = \varphi_o^B \cdot I_A \quad (30), \quad \dot{X}_o = \frac{\dot{E}_{o\lambda}}{q_\lambda} \quad (114)$$

$$b_o = \frac{(E_o - E_A)_\lambda}{\varepsilon_{B_\lambda}} \quad (115)$$

Mit der Definition der Quantenausbeute (Gl. 33), Mechanismus I a) erhält man damit

$$\frac{1}{\dot{E}_{o_\lambda}} = \frac{1}{I_A q_\lambda \phi_{isc}} \cdot \frac{k_8+k_9}{k_9} \left(1 + \frac{1}{\tau_o k_6 (E_o - E_{A\lambda})/\varepsilon_{B_\lambda}} \right) \quad (116)$$

Diese Beziehung läßt sich umformen zu:

$$\frac{1}{\dot{E}_{o_\lambda}} = \frac{K_{3\infty}}{|z_2/z_3|_\lambda} \cdot \left(1 + \frac{1}{\tau_o k_6 (E_o - E_{A\lambda})/\varepsilon_{B_\lambda}} \right) \quad (117)$$

c) Kriterien für die Konsistenz der Auswertungsergebnisse

Die Übereinstimmung der Ergebnisse bei der Auswertung von Meßserien nach verschiedenen Verfahren ist ein Maß für die Genauigkeit der ermittelten Konstanten und zeigt, ob nach dem richtigen Mechanismus ausgewertet wurde [33]. Die Übereinstimmung der unmittelbar aus der Extinktions-Zeit-Kurve erhaltenen Anfangssteigung $\dot{E}_o$ und der Endextinktion E_∞ mit den aus den Reaktionskonstanten ermittelten Werten, kann ebenfalls als Kriterium dafür herangezogen werden, ob die Reaktion nach dem angenommenen Mechanismus abläuft.

Es gelten die Beziehungen: $\left(\frac{z_1}{z_{2,\lambda}} = - E_{\infty_\lambda} \right) (92)$

$$\dot{E}_{o_\lambda} = \frac{\left(E_\infty - E_o \right)_\lambda \cdot \left(\frac{z_2}{z_3} \right)_\lambda}{1 + z_3 E_{o_\lambda}} \quad (118)$$

Mit den Gleichungen (105), (100) und (75) erhält man aus (118)

$$\dot{E}_{o\lambda} = K_3 \left(\frac{Z_2}{Z_3}\right)_\lambda \quad \text{oder} \quad \left(\frac{Z_2}{Z_3}\right)_\lambda \cdot \frac{1}{\dot{E}_{o\lambda}} = \frac{1}{K_3} \qquad (119)$$

Für die bei verschiedenen Wellenlängen ermittelten Größen findet man (93) und (94) die folgenden Zusammenhänge:

$$\frac{\left(\frac{1}{Z_3} + E_o\right)_{\lambda_1}}{\left(\frac{1}{Z_3} + E_o\right)_{\lambda_2}} = \frac{q_{\lambda_1}}{q_{\lambda_2}} \qquad (120)$$

$$\frac{\left(\frac{Z_2}{Z_3}\right)_{\lambda_1}}{\left(\frac{Z_2}{Z_3}\right)_{\lambda_2}} = \frac{q_{\lambda_1}}{q_{\lambda_2}} \qquad (121)$$

$$\frac{(E - E_o)_{\lambda_1}}{(E - E_o)_{\lambda_2}} = \frac{q_{\lambda_1}}{q_{\lambda_2}} \qquad (122)$$

$$\frac{\dot{E}_{o_{\lambda_1}}}{\dot{E}_{o_{\lambda_2}}} = \frac{q_{\lambda_1}}{q_{\lambda_2}} \qquad (123)$$

Dabei ist $\frac{q_{\lambda_1}}{q_{\lambda_2}}$ nach (77) die Steigung des E-Diagramms bei den entsprechenden Wellenlängenkombinationen.

C UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE, AUSWERTUNG UND DISKUSSION

I Kinetische Untersuchung der physikalisch sensibilisierten Isomerisierung des Stilbens an zwei ausgewählten Reaktionen

Für die spektralphotometrische Untersuchung der cis-trans-Umlagerung des Stilbens sind solche Triplettsensibilisatoren besonders geeignet, die selektiv anregbar sind (405 nm) und auch in hochverdünnter Lösung noch genügend Licht absorbieren, gleichzeitig aber das eigentliche Reaktionsspektrum der Stilbenisomerisierung im Bereich von 330 - 220 nm nicht zu stark überlagern.
Fluorenon und Biacetyl weisen diese Eigenschaften auf und gehen unter den gewählten Reaktionsbedingungen weder photochemische noch thermische Nebenreaktionen ein.
Als Lösungsmittel wird Acetonitril verwendet, da es (bei langwelliger Bestrahlung) photochemisch völlig inert ist und eine hervorragende optische Durchlässigkeit besitzt.
Die Reaktionslösungen müssen sorgfältig von Sauerstoff befreit werden, da dieser die Wirksamkeit der Energieübertragung stark herabsetzt (siehe C V).

1. Sensibilisierung mit Fluorenon

1.1. Spektroskopische und photochemische Eigenschaften von Fluorenon

Abb. (2) zeigt das Absorptionsspektrum von Fluorenon in Acetonitril. Das Maximum bei 250 nm kann einem $\pi\pi^*$-Übergang zugeordnet werden. Bei 310 und 290 nm findet man zwei verschiedene

$\pi\pi^*$-Banden mit ausgeprägter Schwingungsstruktur. Die langgezogene unstrukturierte Bande mit einem Maximum bei 378 nm besitzt ebenfalls überwiegend $\pi\pi^*$-Charakter [34,35].

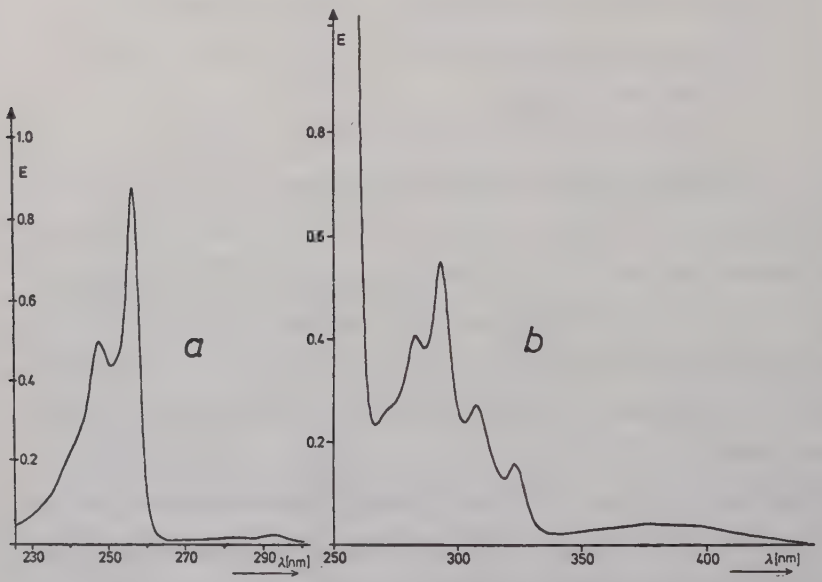


Abb. 2 Absorptionsspektrum einer $1{,}10 \cdot 10^{-5}$ molaren (a) und einer $1{,}43 \cdot 10^{-4}$ molaren (b) Lösung von Fluorenon in Acetonitri

Die Eigenschaften des niedrigsten angeregten Zustands sind starl lösungsmittelabhängig: die Lebensdauer nimmt mit steigender Pola rität des Lösungsmittels zu [36,37]. Dies wird darauf zurückgefü daß der Übergang vom Singulett- in den Triplettzustand in Lösun mitteln großer Polarität erschwert wird [37]. Die geringe Reakti vität gegenüber Photoreduktionen deutet auf einen $\pi\pi^*$-Charakter des niedrigsten Triplettzustands hin [38].

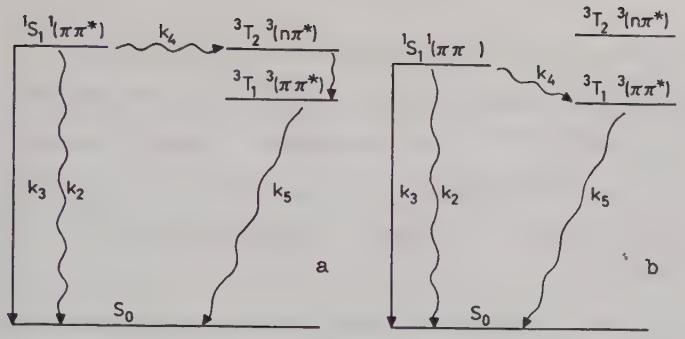


Abb. 3 Termschema des ersten angeregten Zustandes von Fluorenon in Cyclohexan (a) und Acetonitril (b) (s. Schema I, B II)

Tabelle 1 Konstanten zum Termschema[39,37)]

Lösungsmittel	τ_o	φ^F	$k_3(sec^{-1})$	$k_5(sec^{-1})$
Cyclohexan	1,8 nsec	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^5$	$4{,}0 \cdot 10^5$
Acetonitril	18,5 nsec	$2{,}9 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^6$	$3{,}3 \cdot 10^4$

Nach [37)] findet in unpolaren Lösungsmitteln ein Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand S_1 in den isoenergetischen zweiten angeregten Triplettzustand T_2 statt (siehe Abb. 3). Dieser Vorgang wird dadurch begünstigt, daß es sich um eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Elektronenkonfigurationen handelt ($^1\pi\pi^* \longrightarrow {}^3n\pi^*$). In polaren Medien wird der $^1\pi\pi^*$-Zustand abgesenkt (die Fluoreszenz wird ins Langwellige verschoben) und der $^3n\pi^*$-Zustand angehoben. Die Geschwindigkeit der Spinumkehr $^1\pi\pi^* \longrightarrow {}^3\pi\pi^*$ ist wesentlich geringer. Man erwartet deshalb, daß auch die Intersystemcrossingausbeute in polaren Lösungsmitteln kleiner ist (siehe Gl. (23), B II). Dies wurde auch in einer Reihe von Untersuchungen festgestellt [36,37,38,24)].

Bei Fluorenon wurde keine Phosphoreszenz beobachtet. Anhand der Temperaturabhängigkeit der zeitlich verzögerten Fluoreszenz

von Fluorenonkristallen in Gegenwart von Pyren konnte die Lage des niedrigsten Triplettzustands bestimmt werden (ca. 53 kcal/Mol) [34,35]. Die Lebensdauer dieses Zustands konnte aus Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen erhalten werden. Sie beträgt $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec in Cyclohexan und $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ sec [39] in Acetonitril.

Fluorenon verhält sich völlig inert, wenn es in Acetonitril unter Sauerstoffausschluß mit Licht der Wellenlänge 405 nm bestrahlt wird. Durch die entsprechende Wahl der Konzentration kann man erreichen, daß es einerseits bei 405 nm noch genügend Licht absorbiert, und daß andererseits die Änderung des Stilben spektrums in einem Fensterbereich von 330 - 270 nm noch gut ver folgt werden kann.

1.2. Reaktionsspektren

Die Abb. (4) und (5) zeigen, daß eine cis-trans-Umwandlung stattfindet, wenn man eine Lösung von Fluorenon und trans- bzw. cis-Stilben in Acetonitril mit Licht der Wellenlänge 405 nm bestrahlt. Geht man von trans-Stilben aus, beobachtet man eine monotone Abnahme der Extinktion im Bereich der A-Bande des Stilbens zwischen 320 und 270 nm. Entsprechend nimmt die Extinktion in diesem Bereich zu, bis das photostationäre Gleichgewicht erreicht ist, wenn man von cis-Stilben ausgeht. Durch die intensive $\pi\pi^*$-Bande des Fluorenons kommt der isosbestische Punkt der Stilbenisomerisierung bei 262 nm nicht mehr zum Vorschein (siehe dazu Abb. (13)).

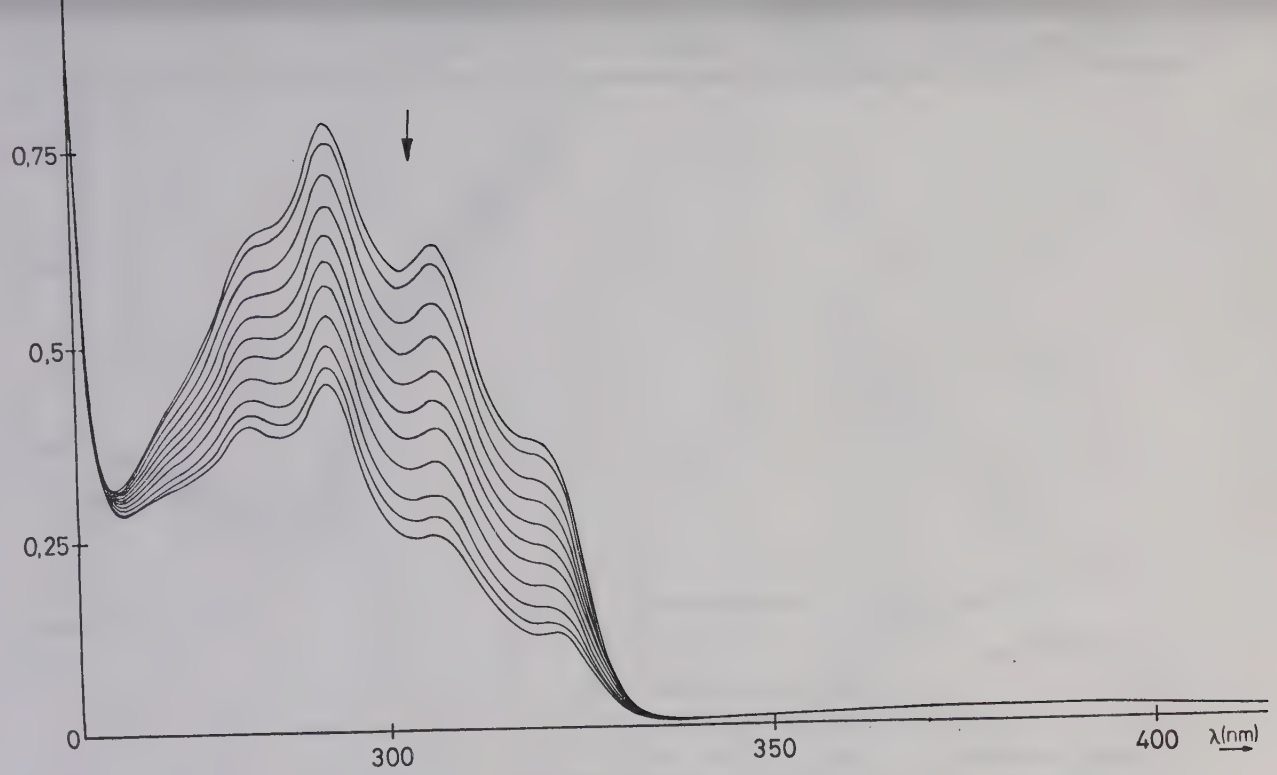


Abb. 4 Reaktionsspektrum der durch Fluorenon ($a = 9{,}6 \cdot 10^{-5}$ Mol l^{-1}) sensibilisierten Isomerisierung von t-Stilben ($b_o = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$ Mol l^{-1}) in Acetonitril. $\lambda_{h\nu} = 405$ nm, $I_o = 2 \cdot 10^{-9}$ Einst./cm^2 sec, Bestrahlungszeit 100 min .

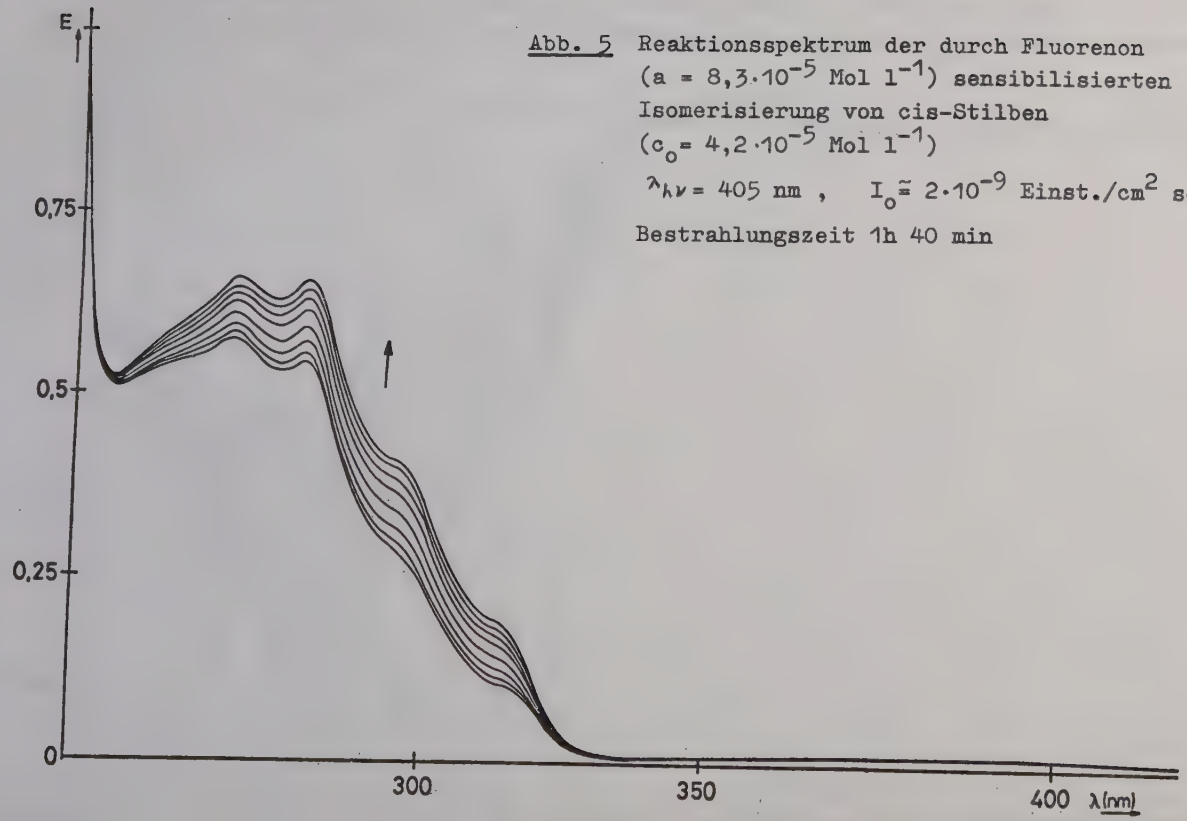


Abb. 5 Reaktionsspektrum der durch Fluorenon ($a = 8{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol l^{-1}) sensibilisierten Isomerisierung von cis-Stilben ($c_o = 4{,}2 \cdot 10^{-5}$ Mol l^{-1})

$\lambda_{h\nu} = 405$ nm , $I_o \cong 2 \cdot 10^{-9}$ Einst./cm^2 sec

Bestrahlungszeit 1h 40 min

1.3. Kinetische Analyse

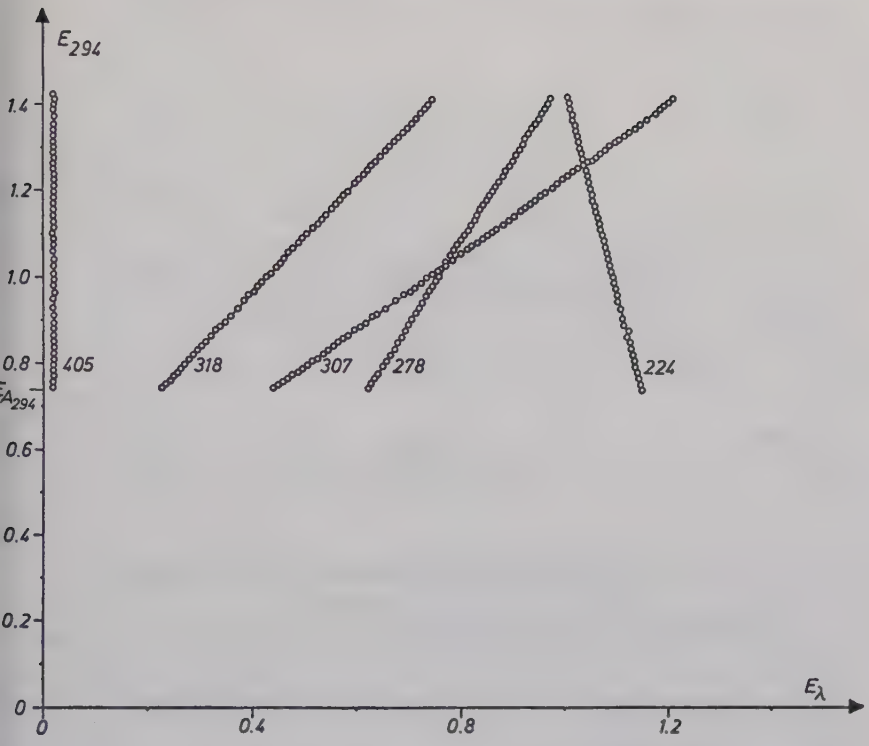


Abb. 6 Extinktionsdiagramm der durch Fluorenon ($a=1{,}0\cdot10^{-4}$ Mol l^{-1}) sensibilisierten Isomerisierung von t-Stilben ($b_o=3{,}8\cdot10^{-5}$ Mol l^{-1}). Bestrahlungszeit 96 min, $I_o=1{,}71\cdot10^{-9}$ Einst/cm^2 sec, $\lambda_{h\nu}=405$ nm.

Abb. (6) zeigt das Extinktionsdiagramm der durch Fluorenon sensibilisierten cis-trans-Umlagerung von Stilben, ausgehend von trans-Stilben. Der lineare Verlauf bei allen Wellenlängenkombinationen und die konstante Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge 405 nm weisen darauf hin, daß keine störenden Nebenreaktionen ablaufen.

An dieser Reaktion sollen die in Teil BIII beschriebenen Auswertungsverfahren erprobt und miteinander verglichen werden:

$$(I)\quad \int_{t_o}^{t} dE = Z_1 \int_{t_o}^{t} dt + Z_2 \int_{t_o}^{t} E\,dt - Z_3 \int_{t_o}^{t} E\,dE \qquad (96)$$

$$(II)\quad \int_{t_o}^{t} \frac{dX}{X_\infty} = K_1 \int_{t_o}^{t} dt + K_2 \int_{t_o}^{t} \frac{X}{X_\infty} dt - K_3 \int_{t_o}^{t} \frac{X}{X_\infty}\, d\left(\frac{X}{X_\infty}\right) \qquad (101)$$

$$\text{mit}\quad \frac{K_2}{K_3} = \frac{Z_2}{Z_3} \cdot \frac{1}{|E_\infty - E_o|} \text{ und } \frac{|E_\infty - E_o|}{K_3} = \frac{1}{Z_3} + E_o \qquad (105)$$

$$(III)\quad E = -\left(\frac{2}{Z_3} + E_o\right) + 2\,\frac{Z_2}{Z_3} \cdot \frac{\int_{t_o}^{t} (E - E)\,dt}{|E_\infty - E_o|} \qquad (111)$$

$$(IV)\quad \frac{E - E_o}{t} = -\left(\frac{1}{Z_3} + E_\infty\right) \cdot \ln\left(\frac{E - E_\infty}{E_o - E_\infty}\right) \cdot \frac{1}{t} + \frac{Z_2}{Z_3} \qquad (113)$$

1.3.1. Formale Integration der Extinktions-Zeit-Funktion nach dem KINALYSE-Verfahren [30,31,32]

1.3.1. a) Auswertung nach einem dreikonstantigen Ansatz Verfahren (I)

Die direkte Auswertung der Extinktions-Zeit-Kurve (A-Auswertung) nach Gl. (96) durch formale Integration zwischen den Grenzen t_0 und t_n bei 4 Beobachtungswellenlängen ergibt die Konstanten Z_1 mit ihren Standardabweichungen (Tabelle 2)

Während die Standardabweichungen bei 278 und 294 nm den Meßfehlern von 1 - 2% entsprechen, sind sie bei 307 und besonders bei 318 nm wesentlich größer. Bei der formalen Struktur der Auswertungsgleichung (96) führen die ungünstigen Größenverhältnisse der Konstanten dazu, daß sich die geringe Streuung der

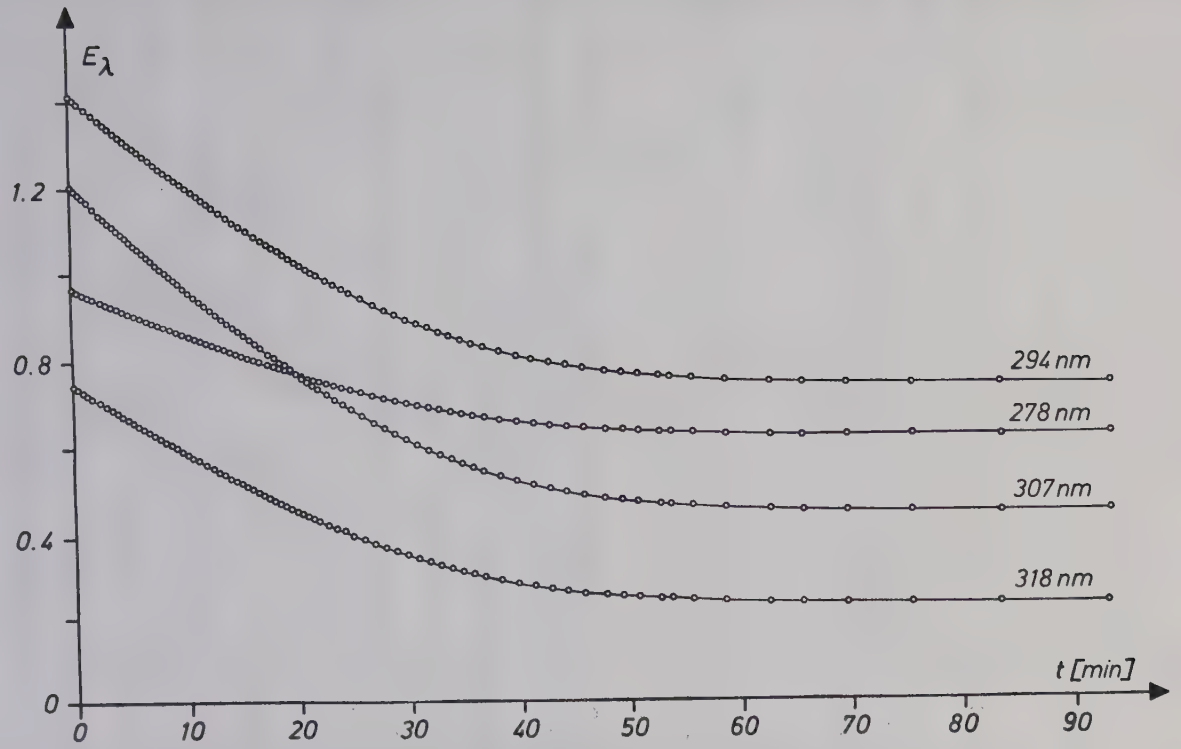


Abb. 7 E-t-Kurve der durch Fluorenon sensibilisierten Isomerisierung des trans-Stilbens. Kreise Meßwerte, Kurve: Simulation nach Gl. (125).

Meßwerte in Form einer großen Fehlerbreite der Konstanten bemerkbar macht.

Tabelle 2

λ	$-z_1 \cdot 10^3 (sec^{-1})$	$z_2 \cdot 10^3 (sec^{-1})$	z_3	$-z_1/z_2$	E_∞
318	1,44±13,7(1,5)	6,33±14,0(1,5)	17,38±12,0(1,4)	0,227	0,222
307	1,52± 3,4(0,7)	3,43± 3,5(0,7)	6,16± 3,0(0,6)	0,442	0,440
294	0,81± 1,3(0,3)	1,09± 1,3(0,3)	2,13± 0,8(0,2)	0,743	0,742
278	0,35± 1,3(0,4)	0,56± 1,4(0,5)	2,09± 0,6(0,2)	0,621	0,621

Die Konstanten von Gl. (96) mit ihren Standardabweichungen in %. D Fehler der B-Auswertung sind in Klammern angegeben. Zum Vergleich sind die experimentell bestimmten E_∞-Werte aufgeführt.

Die nach Gl. (92) berechneten E_∞-Werte stimmen mit den direkt gemessenen Endextinktionen bei allen Wellenlängen sehr gut überei

Die Extinktions-Zeit-Kurve läßt sich durch numerische Integration [31,32] zurückberechnen, wenn man die aus der A-Auswertung erhaltenen Konstanten in die Ausgangsdifferentialgleichung (96) einsetzt. Die erneute Auswertung der simulierten Werte, denen die Streuung der Meßwerte überlagert wird, ergibt dieselben Konstanten wie bei der A-Auswertung. Die Standardabweichungen sind in diesem Fall zwar kleiner, man findet aber denselben Gang der Fehler in Abhängigkeit von der Beobachtungswellenlänge. Die gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem simulierten Reaktionsverlauf (Abb. (7)) spricht für die Richtigkeit der mechanistischen Annahme, die Gl. (96) zugrunde liegt.

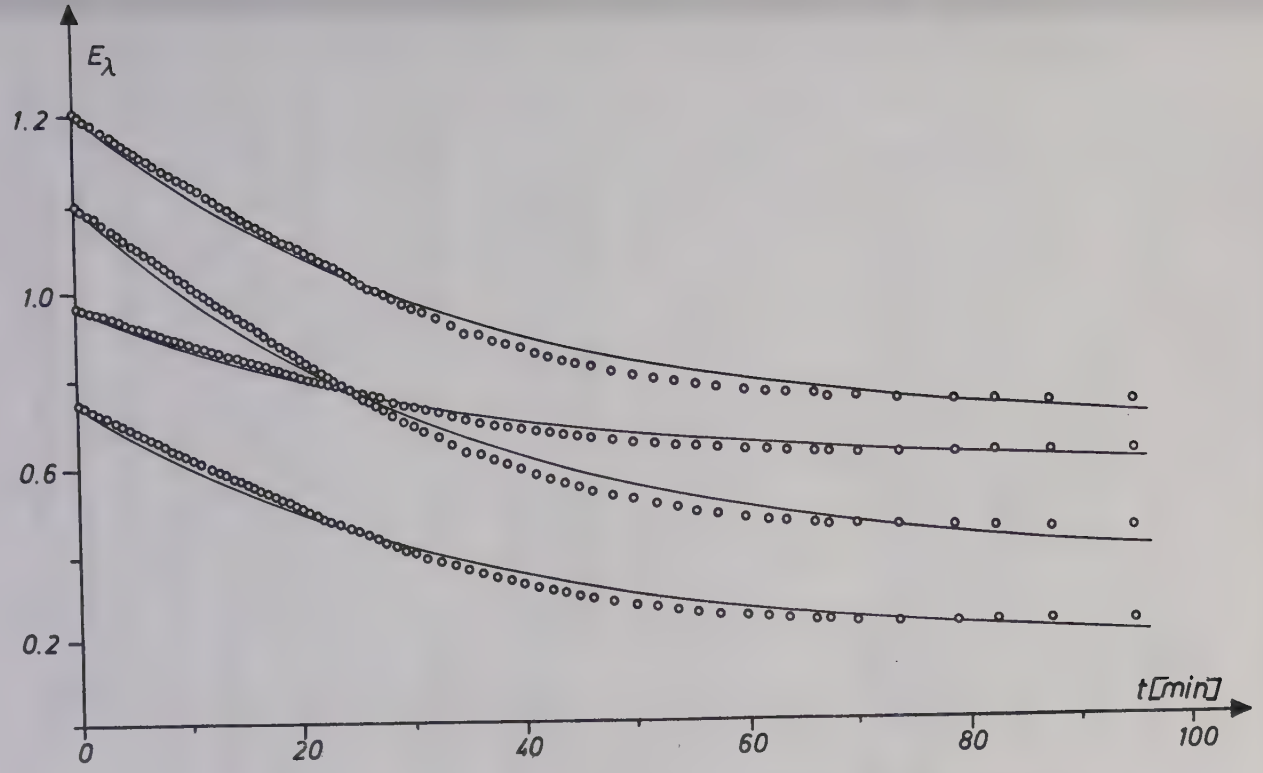


Abb 8 Sensibilisierung der Isomerisierung von t-Stilben durch Fluorenon
Kreise: Meßwerte, Kurve: Simulation nach Gl.(125)

1.3.1. b) Auswertung nach einem zweikonstantigen Ansatz

Wenn die Triplettenergie des Sensibilisators A auf B und C gleich schnell übertragen würde ($k_6 = k_7$, Schema I, B II), müßten die Meßwerte die Beziehung erfüllen:

$$\dot{X} = I_A \frac{A_K(X_\infty - X)}{B_K} \quad (124)$$

Die Auswertung nach der Beziehung $\dot{E} = z_1 + z_2 E$ (125) ergibt die in Tabelle 3 zusammengefaßten Konstanten:

Tabelle 3

λ	$z_1 \cdot 10^4 (sec^{-1})$	$-z_2 \cdot 10^3 (sec^{-1})$	$-z_1/z_2$	E_∞
318	0,949±5,9%	0,592±2,1%	0,160	0,222
307	2,042±4,7%	0,591±2,1%	0,395	0,440
294	3,93 ±3,2%	0,596±2,1%	0,659	0,742
278	3,445±2,7%	0,596±2,0%	0,577	0,621

Die Konstanten von Gl. (125) mit ihren Standardabweichungen

Die Standardabweichungen sind mit Ausnahme der Beobachtungswellenlänge 318 nm größer als bei der Auswertung nach dem dreikonstantigen Ansatz. Bei der B-Auswertung werden die Konstanten aber auf 0,1% genau berechnet, außerdem stimmen die Werte von $-z_1/z_2$ nicht mit den gemessenen Endextinktionen überein. Die Fehler in der A-Auswertung sind daher auf systematische Abweichungen vom postulierten Zeitgesetz zurückzuführen. Der ange-

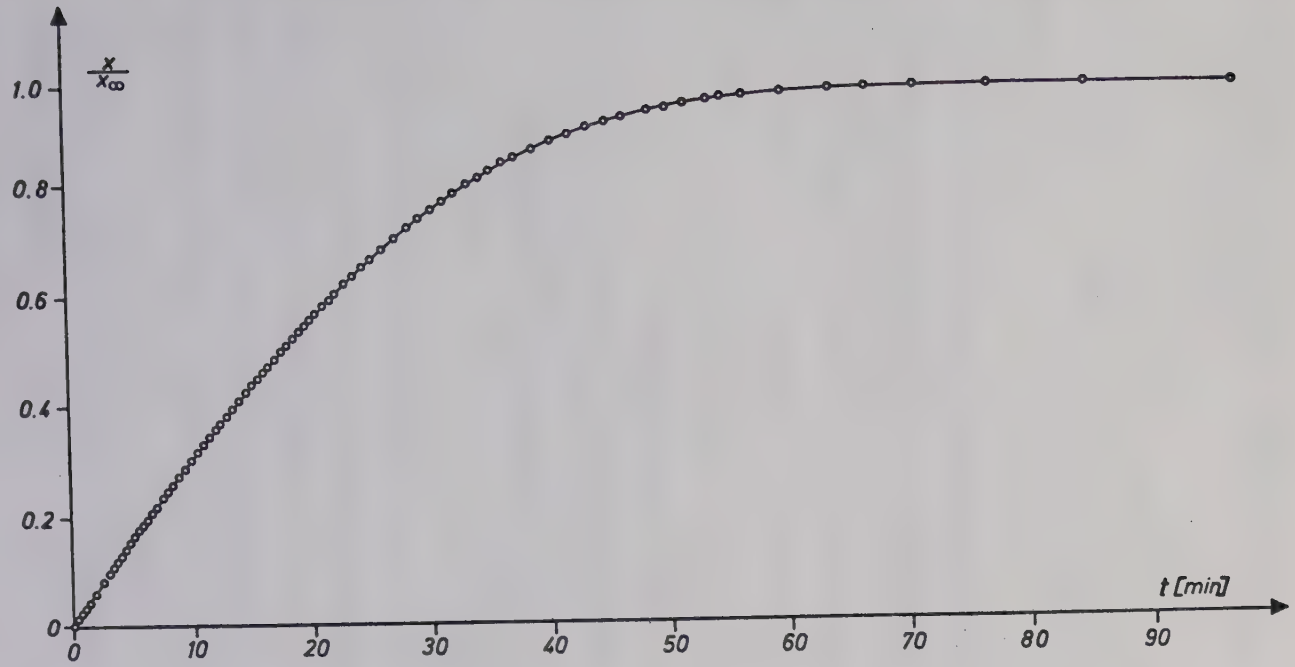


Abb. 9 Sensibilisierung der Isomerisierung von trans-Stilben durch Fluorenon
Kreise: Mittelwerte der Meßpunkte, Kurve: Simulation nach Gl.(101)

nommene Mechanismus kann widerlegt werden, da die Meß- und Simulationskurve signifikant voneinander abweichen (Abb. (8)).

1.3.2. Formale Integration der relativen Konzentrations-Zeit-Funktion

Die relativen Konzentrationen $\frac{X}{X_\infty}$ wurden bei allen vier Beobachtungswellenlängen mit Hilfe der Anfangs- und Endextinktionen nach Gl. (83) berechnet. Die jeweiligen Werte stimmen gut miteinander überein. Zur kinetischen Auswertung wurden die entsprechenden Mittelwerte verwendet. Abb. (9) zeigt den von O auf den Endwert 1 zunehmenden monotonen Verlauf der $\left(\frac{X}{X_\infty}\right)$-t-Kurve Die formale Integration nach Gl. (101) zwischen den Grenzen t_0 und t_n führt zu den folgenden Werten:

$K_1=5{,}37\cdot10^{-4}\pm0{,}1\%(sec^{-1})$ $K_2=-5{,}39\cdot10^{-4}\pm0{,}1\%(sec^{-1})$ $K_3=-0{,}719\pm0{,}5$

Mit $K_1/K_2 = -0{,}99$ ist die Beziehung (102) gut erfüllt.
Da bei dieser Auswertung die Mittelwerte mehrerer E-t-Kurven eingesetzt wurden, sind die Fehler geringer als bei der direkten Auswertung einer einzelnen E-t-Kurve. Außerdem treten weniger Fehler bei der numerischen Integration über die Meßgrößen auf.
Zum Beispiel wird das Integral $\int_{t_0}^{t} E\,dE = \frac{1}{2}(E-E_0)(E+E_0)$ durch ungenaue Anfangswerte E_0 mit Fehlern behaftet, während das entsprechende Integral $\int_{t_0}^{t} \left(\frac{X}{X_\infty}\right) d\left(\frac{X}{X_\infty}\right)$ frei von solchen Fehlern ist, da der Bezugswert $\frac{X}{X_\infty}$ zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ ist.

Die B-Auswertung liefert dieselben Konstanten mit Standardabweichungen zwischen 0,1 und 0,3%. Der simulierte Reaktionsverlauf stimmt mit den Meßwerten gut überein (Abb. (9)).

1.3.3. Graphische Darstellung der Ergebnisse der formalen Integration

Die Auswertung der Extinktions-Zeit-Meßreihen durch formale Integration nach Gl. (111), bei der die Einzelintegrale vorwärts aufsummiert wurden [40], ergab den erwarteten linearen Zusammenhang. Abgesehen von anfänglichen Abweichungen, die durch die Differenz zweier nahezu gleich großer Zahlen $(E-E_o)$ bedingt ist, liegen die Werte mit geringer Streuung auf Geraden der Form $E = a + m\,I$ (Abb. (10))

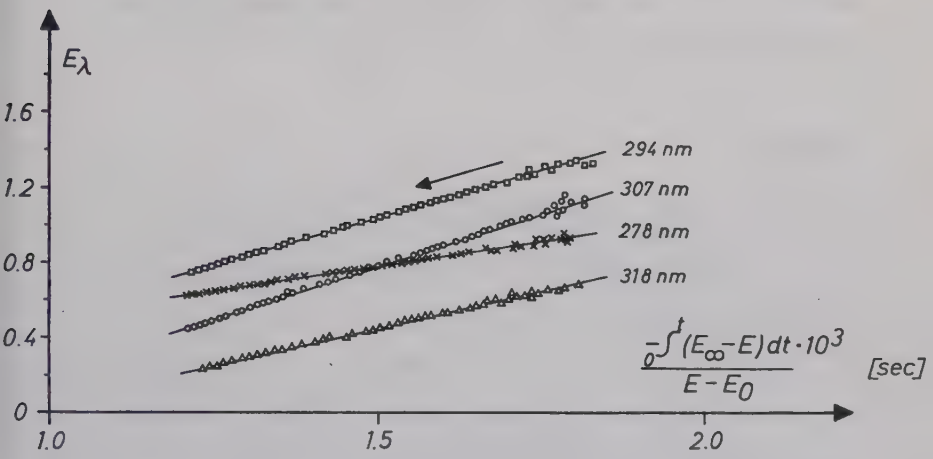


Abb. 10 Sensibilisierung der Isomerisierung von t-Stilben durch Fluorenon. Auswertung nach Gl. (111).

Wenn der photostationäre Zustand erreicht wird, gilt nach Gl. (111):

$$E_\infty = -\left(\frac{2}{Z_3} + E_o\right) + 2 \cdot \frac{Z_2}{Z_3} \frac{\int_{t_o}^{t_\infty} (E_\infty - E)\,dt}{|E_\infty - E_o|}$$

Mit Gl. (75) folgt daraus:

$$E_\infty = -\left(\frac{2}{Z_3} + E_o\right) + 2\,\frac{Z_2}{Z_3}\cdot\frac{\int_{t_o}^{t_\infty}(X - X_\infty)\,dt}{X_\infty} \qquad (126)$$

Demnach sind die Endwerte von I unabhängig von der Auswertungswellenlänge. Wie man in Abb. (10) sieht, ist diese Bedingung erfüllt.

Die Ordinantenabschnitte und Steigungen der Geraden, die nach Gl. (111) die Konstanten Z_3 und $\frac{Z_2}{Z_3}$ enthalten, wurden durch lineare Ausgleichsrechnung ermittelt. Tabelle 4 enthält die entsprechenden Werte mit den jeweiligen Standardabweichungen.

Tabelle 4

λ	E_o	$-m\cdot 10^4\,(sec^{-1})$	$-a$
318	0,742	7,90 ± 0,5%	0,729 ± 0,9%
307	1,205	11,50 ± 0,5%	0,918 ± 0,9%
294	1,418	9,17 ± 0,6%	0,449 ± 1,3%
278	0,969	5,22 ± 0,7%	-0,004 ± 236,2%

Während die Auswertung nach dem Verfahren (I) bei 318 und 307 nm die größten Standardabweichungen ergibt, liegt hier eine gerade entgegengesetzte Abhängigkeit von der Auswertungswellenlänge vor. Bei dem kleinen Ordinatenabschnitt der Auswertungswellenlänge 278 nm führt die Streuung der Meßwerte zu einem sehr großen Fehler.

1.3.4. Auswertung des integrierten Zeitgesetzes

Die Auswertung der Extinktions-Zeit-Meßreihen mit Hilfe des Verfahrens (IV) ergibt ebenfalls den geforderten linearen Zusammenhang. In Abb. (11) sind die Auswertungsergebnisse für die Wellenlänge 294 nm dargestellt.

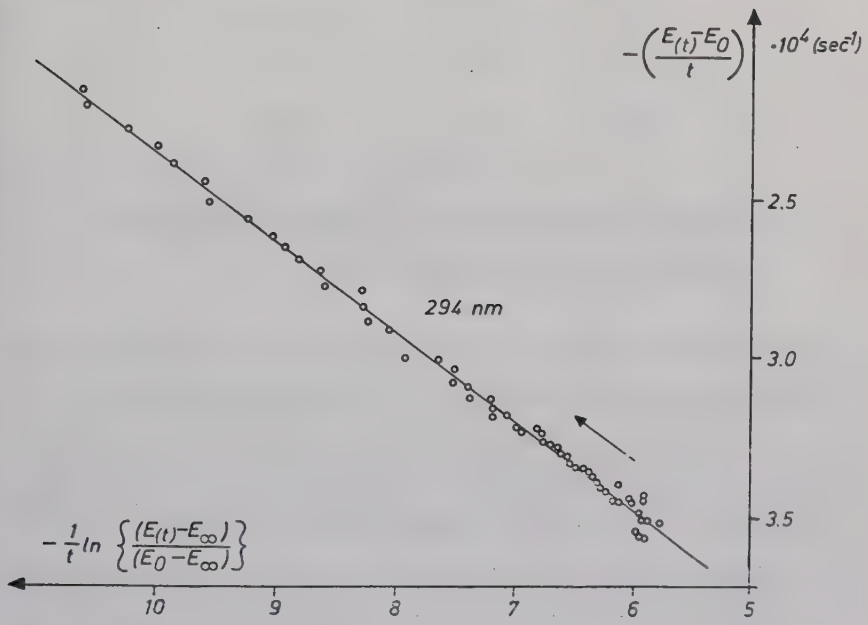


Abb. 11 Sensibilisierung der Isomerisierung von trans-Stilben durch Fluorenon. Auswertung nach Gl. (113).

Bei allen Auswertungswellenlängen beobachtet man im Anfangs- und Endbereich der Reaktion eine starke Streuung der Werte, da in diesen Fällen die Differenzen $(E - E_0)$ bzw. $(E - E_\infty)$ mit großen Fehlern behaftet sind.

Betrachtet man nur den linearen Bereich, erhält man die folgenden Steigungen (m) und Ordinatenabschnitte (a):

Tabelle 5

λ	-m	$-a \cdot 10^4 sec^{-1}$
318	0,217	3,95
307	0,299	5,70
294	0,279	5,16
278	0,149	2,69

1.3.5. Vergleich der mit den verschiedenen Auswertungsverfahren erhaltenen Ergebnisse

Bei der Auswertung der reinen Meßgrößen nach dem Verfahren (I) werden keine Endextinktionen benötigt. Durch graphischen Vergleich zwischen dem simulierten Reaktionsverlauf und den Meßwerten lassen sich alternative Mechanismen ausschließen. Bei ungünstigen Auswertungswellenlängen kann es, bedingt durch das numerische Rechenverfahren der linearen Ausgleichsrechnung, zu größeren Fehlern der Konstanten kommen.

Beim Verfahren (II) führt die Mittelwertbildung über die E-t-Meßreihen bei mehreren Beobachtungswellenlängen zu kleineren Standardabweichungen der Konstanten, allerdings müssen die Endextinktionen bekannt sein, um die relativen Konzentrationen berechnen zu können.

Die Verfahren (III) und (IV) haben den Vorteil, daß direkt graphisch geprüft werden kann, ob der geforderte lineare Zu-

sammenhang erfüllt ist. Auch hier werden die Endextinktionen benötigt. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß bei den Diagrammen eine starke Streuung im Anfangsbereich (im Falle von (IV) wegen des logarithmischen Gliedes auch gegen Ende der Reaktion) auftritt.

In den Tabellen 6 und 7 sind die nach den Verfahren (I) bis (IV) ermittelten Werte von $\frac{z_2}{z_3}$ und $\frac{1}{z_3}$ zusammengestellt. (Siehe S.44)

Tabelle 6 $- \frac{z_2}{z_3} \cdot 10^4 (sec^{-1})$

λ	(I)	(II)	(III)	(IV)
318	3,64	3,91	3,95	3,95
307	5,58	5,76	5,71	5,70
294	5,13	5,08	4,99	5,16
278	2,66	2,62	2,61	2,69

Tabelle 7 $- \frac{1}{z_3}$

λ	(I)	(II)	(III)	(IV)
318	0,058	0,016	0,013	0,005
307	0,162	0,136	0,143	0,141
294	0,470	0,476	0,484	0,463
278	0,478	0,483	0,487	0,472

Berücksichtigt man, daß je nach Auswertungsverfahren ganz unterschiedliche Fehler (z. B. die Differenz nahezu gleich großer Zahlen) in die Bestimmung von $\frac{1}{z_3}$ eingehen, ist die Übereinstimmung der Werte befriedigend. Lediglich bei 318 und 307 nm macht sich die große Fehlerbreite der nach (I) ermittelten Konstanten bemerkbar.

2.) Sensibilisierung mit Biacetyl

2.1. Spektroskopische und photochemische Eigenschaften

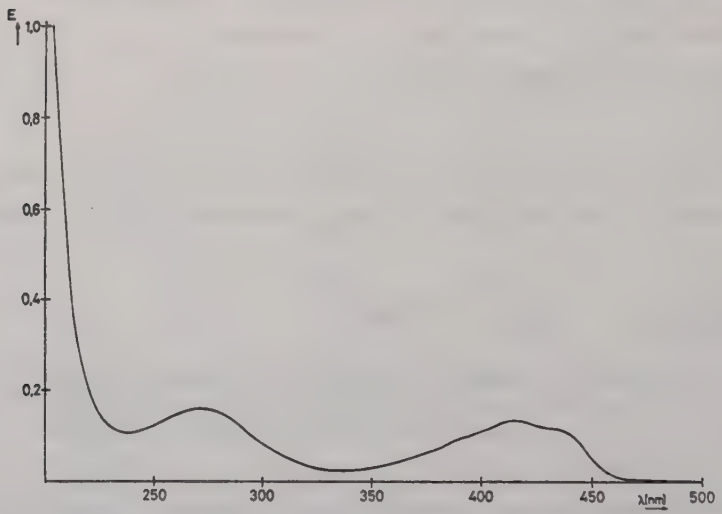


Abb. 12 Absorptionsspektrum von Biacetyl in Acetonitril $a = 7{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mol l^{-1}.

Biacetyl eignet sich besonders gut wegen seines günstigen Absorptionsspektrums als Sensibilisator. Die langwellige $n\pi^*$-Bande bei 415 nm gewährleistet, daß genügend Licht absorbiert wird [41]. Der kurzwellige $n\pi^*$-Übergang bei 268 nm ist so schwach ausgeprägt, daß das eigentliche Reaktionsspektrum des Stilbens nicht merklich überlagert wird und im gesamten Spektralbereich verfolgt werden kann.

Bei diesem Sensibilisator bietet sich zusätzlich als wertvolle Ergänzung die Gelegenheit zu Phosphoreszenzstudien bei Energieübertragungsprozessen (Teil C III).

Die Energie des niedrigsten Triplettzustandes liegt bei 56 kcal/Mol [44].

Nach [42] werden bei der Photolyse des Biacetyls Acylradikale gebildet, aus denen Kohlenmonoxyd, Kohlenwasserstoffe und Aceton entstehen. Die Photoreduktion der Carbonylgruppen spielt in Acetonitril keine Rolle, da in diesem Lösungsmittel keine Wasserstoffabstraktion stattfindet [43].

Bei hohen Biacetylkonzentrationen ($8 \cdot 10^{-3}$ Mol l^{-1}) beobachtet man auch in Gegenwart von trans-Stilben einen nicht einheitlichen, komplizierten Reaktionsverlauf. Die Änderung des Reaktionsspektrums im kurzwelligen Bereich deutet darauf hin, daß Dihydrophenanthren gebildet wird. Es ist denkbar, daß die im Lauf der Bestrahlung entstandenen radikalischen Zwischenprodukte die Zyklisierung des anfänglich gebildeten cis-Stilbens durch schnelle thermische Folgereaktionen bewirken. Bei geringen Biacetylkonzentrationen ($2 \cdot 10^{-3}$ Mol l^{-1}) werden diese Nebenreaktionen völlig unterbunden. Alle angeregten Moleküle werden jetzt durch bimolekulare Energieübertragung gelöscht. Alle folgenden Versuche wurden bei dieser Sensibilisatorkonzentration durchgeführt.

2.2. Reaktionsspektrum

Die sensibilisierte cis-trans-Isomerisierung des Stilbens läuft einheitlich ab (Abb. (13)). Man erkennt, wie die A-Bande des trans-Stilbens mit der Schwingungsstruktur bei 318, 307 und 294 nm [62] allmählich in die unstrukturierte Bande des cis-Stilbens mit einem Maximum bei 278 nm übergeht. Bei 262 nm wird ein isosbestischer Punkt gebildet.

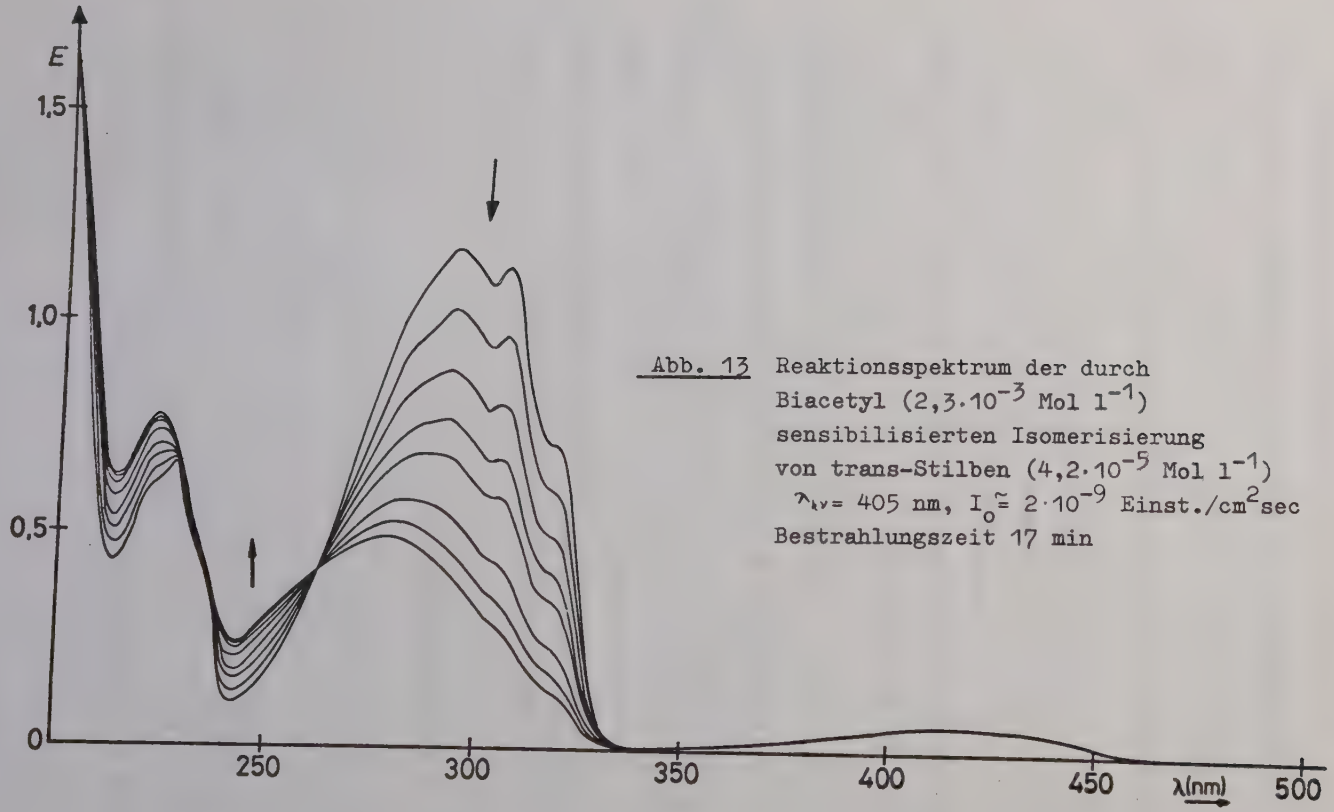


Abb. 13 Reaktionsspektrum der durch Biacetyl ($2{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mol l^{-1}) sensibilisierten Isomerisierung von trans-Stilben ($4{,}2 \cdot 10^{-5}$ Mol l^{-1}) ν_{kv} = 405 nm, $I_o \tilde{=} 2 \cdot 10^{-9}$ Einst./cm^2sec Bestrahlungszeit 17 min

2.3. Kinetische Analyse

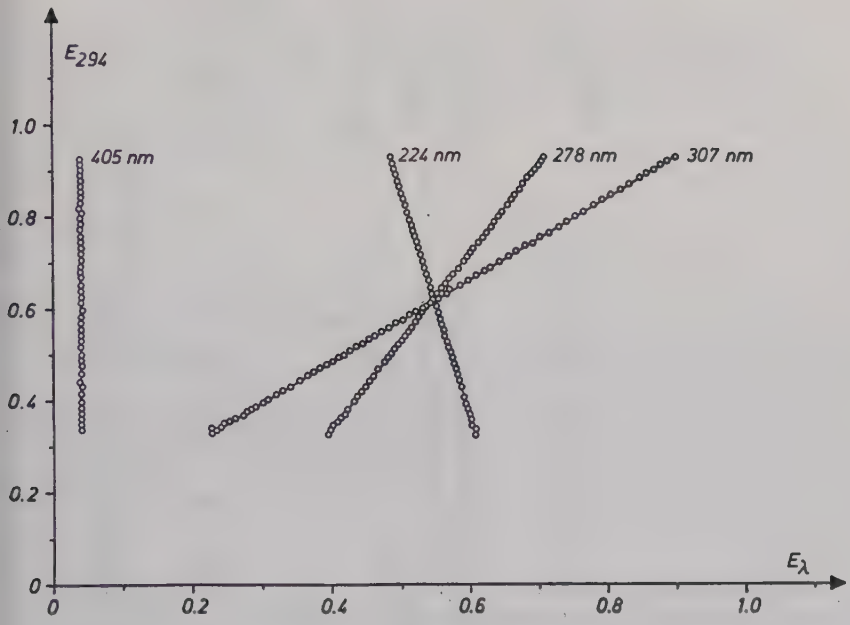


Abb. 14 Isomerisierung von t-Stilben (b_o = 3,3 · 10^{-5} Mol l^{-1}) durch Biacetyl (a = 2,17 · 10^{-3} Mol l^{-1}) $\lambda_{h\nu}$=405 nm I_o=1,56 · 10^{-9} Einst/cm^2sec, Bestrahlungszeit 16,5 min.

Auch die bei allen Wellenlängenkombinationen linearen E-Diagramme (Abb. (14)) beweisen, daß bei der Sensibilisierung der Isomerisierung von trans-Stilben durch Biacetyl nur eine linear unabhängige Reaktion abläuft. Die Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge 405 nm bleibt während der gesamten Bestrahlung unverändert.

Die kinetische Analyse mit den Verfahren (I) bis (IV) (Seite 44) führte zu ähnlichen Ergebnissen wie bei der Sensibilisierung durch Fluorenon.

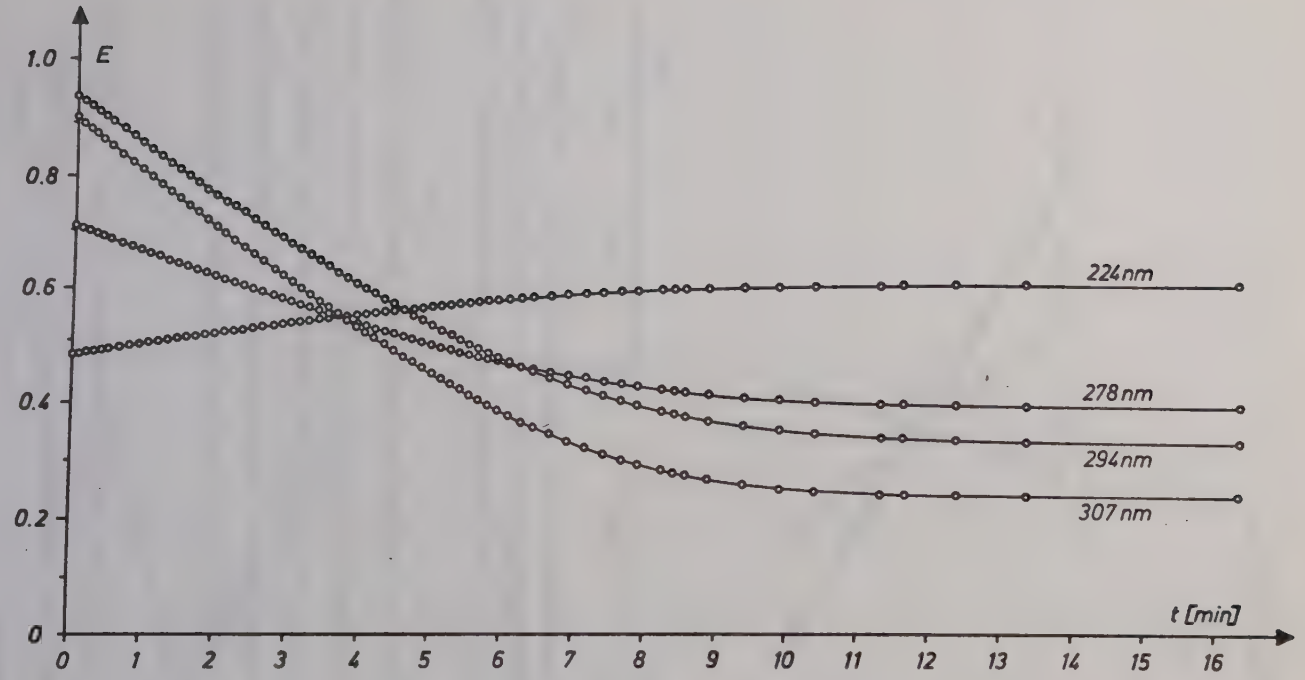


Abb. 15 Sensibilisierung der Isomerisierung von trans-Stilben durch Biacetyl
Kreise: direkte Meßwerte, Kurve: Simulation nach Gl.(96).

2.3.1.a) Formale Integration der E-t-Funktion

Die direkte Auswertung nach dem dreikonstantigen Ansatz (Gl. (96), Verfahren (I)) ergab die in Tabelle (8) zusammengestellten Konstanten.

Tabelle 8

λ	$-z_1 \cdot 10^3 (sec^{-1})$	$z_2 \cdot 10^3 (sec^{-1})$	z_3	$-z_1/z_2$	E_∞
307	8,26±21,0(0,5)	35,9±21,5(0,5)	17,29±19,8(0,5)	0,229	0,227
294	3,99± 2,6(0,7)	12,1± 2,7(0,8)	6,26± 2,2(0,6)	0,331	0,330
278	1,21± 1,4(0,4)	3,05±1,5(0,4)	3,17± 0,8(0,2)	0,397	0,394
224	-0,38± 0,8(0,4)	-0,63±0,8(0,4)	-1,55± 0,2(0,1)	0,608	0,607

Die Konstanten von Gl. (96) mit ihren Standardabweichungen in %. Die Fehler der B-Auswertung sind in Klammern angegeben. Zum Vergleich sind die experimentell bestimmten E_∞-Werte aufgeführt.

Die nach Gl. (92) berechneten E -Werte stimmen bei allen Wellenlängen mit den gemessenen Endwerten gut überein. Obwohl die Konstanten bei 307 nm mit einem ungewöhnlich großen Fehler behaftet sind, stimmt der simulierte Reaktionsverlauf auch bei dieser Wellenlänge gut mit den Meßwerten überein (Abb. (15)).
Die B-Auswertung liefert dieselben Konstanten wie die A-Auswertung. Die Fehler sind geringer, weisen aber denselben Gang in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf.

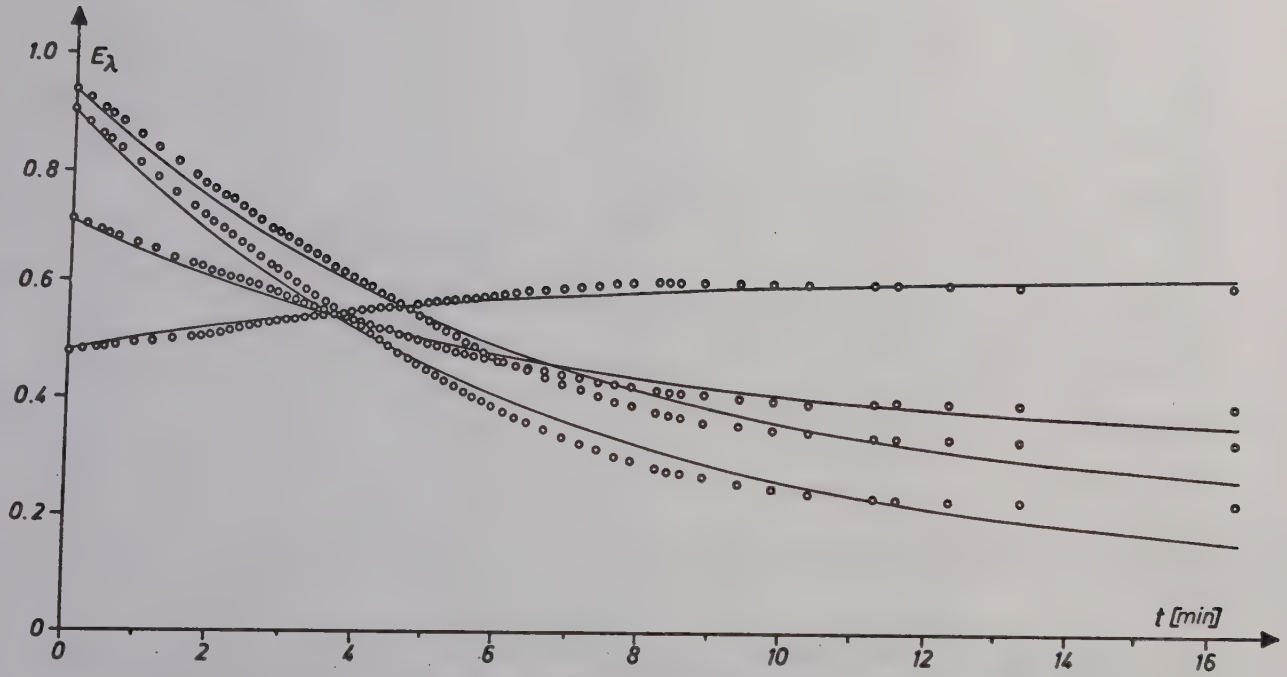


Abb. 16 Sensibilisierung der Isomerisierung von trans-Stilben durch Biacetyl
Kreise: direkte Meßwerte, Kurve: Simulation nach Gl.(125)

2.3.1.b) Auswertung nach einem zweikonstantigen Ansatz

Die Auswertung nach Gl. (125) ergab die Konstanten in Tabelle 9:

Tabelle 9

λ	$z_1 \cdot 10^4 (sec^{-1})$	$-z_2 \cdot 10^3 (sec^{-1})$	$-z_1/z_2$	E_∞
307	2,68± 15%	2,63±2,8%	0,103	0,227
294	5,59±8,4%	2,60±2,9%	0,215	0,330
278	8,53±5,0%	2,57±3,1%	0,332	0,394
224	16,29±2,5%	2,59±2,9%	0,627	0,607

Die Konstanten von Gl. (125) mit ihren Standardabweichungen

Die Standardabweichungen der B-Auswertung sind wieder wie bei der entsprechenden Reaktion mit Fluorenon wesentlich geringer (0,1-0,2%). Die Meß- und Simulationskurven weichen signifikant voneinander ab (Abb. (16)). Der Mechanismus, der Gl. (125) zugrunde liegt, kann also auch im Falle der Sensibilisierung durch Biacetyl verworfen werden.

2.3.2. Relative Konzentrationen (Verfahren (II))

Zur Auswertung wurden die Mittelwerte der aus den E-t-Meßreihen bei 307, 294 und 278 nm berechneten relativen Konzentrationen $\frac{X}{X_\infty}$ eingesetzt. Die formale Integration nach Gl. (101)

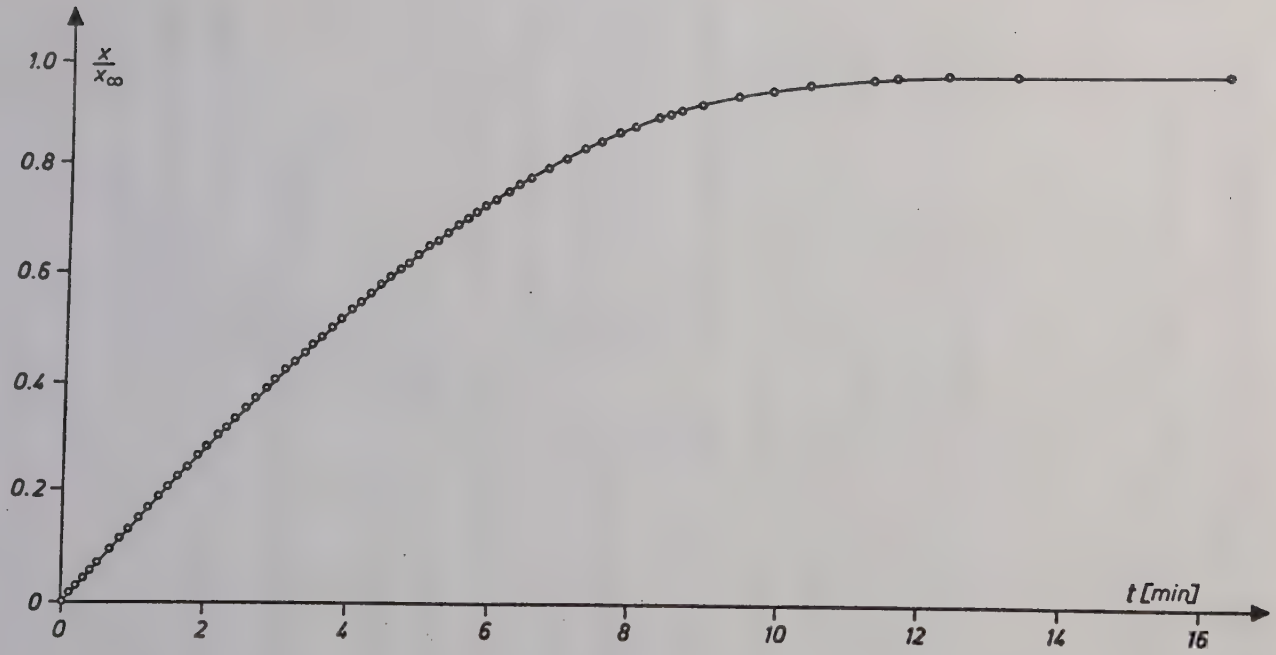


Abb. 17 Sensibilisierung der Isomerisierung von trans-Stilben durch Biacetyl
Kreise: Mittelwerte der Meßpunkte, Kurve: Simulation nach Gl.(101).

ergab die Konstanten:

$K_1 = 2{,}50 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}1\%\,(sec^{-1})$ $K_2 = -2{,}49 \cdot 10^{-3} \pm 0{,}1\%\,(sec^{-1})$

$K_3 = -0{,}773 \pm 0{,}4\%$ und $\frac{K_1}{K_2} = -1{,}004$.

Abb. (17) zeigt die gute Übereinstimmung zwischen dem simulierten Reaktionsverlauf und den Meßwerten.
Die B-Auswertung ergibt dieselben Werte wie die A-Auswertung mit Standardabweichungen zwischen 0,1 und 0,2%.

2.3.3. Graphische Darstellung der Ergebnisse der formalen Integration (Verfahren (III))

Wie bei der entsprechenden Reaktion mit Fluorenon wird auch hier der von Gl. (111) geforderte lineare Zusammenhang durch die Meßwerte erfüllt (Abb. (18)).

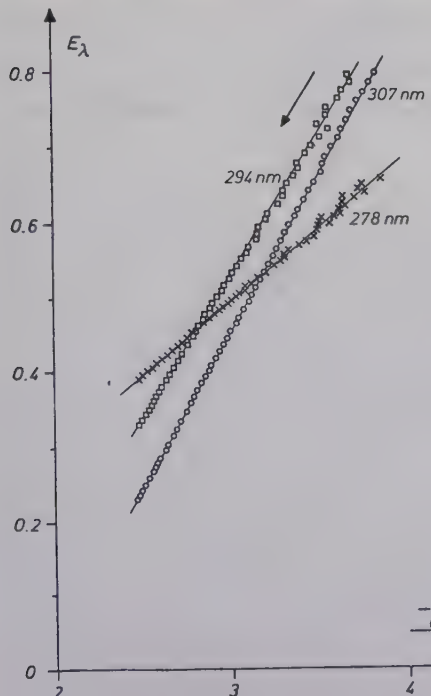


Abb. 18
Sensibilisierung der Isomerisierung von t-Stilben durch Biacetyl. Auswertung nach Gl. (111).

In Tabelle 10 sind die Steigungen und die Ordinatenabschnitte a mit den zugehörigen Standardabweichungen sowie die Anfangsextinktionen E_o zusammengestellt.

Tabelle 10

λ	E_o	$-m \cdot 10^3 (sec^{-1})$	-a
307	0,897	4,34±0,2%	0,842±0,3%
294	0,933	3.89±0,3%	0,627±0,6%
278	0,706	1,99±0,6%	0,092±3,9%

2.3.4. Auswertung des integrierten Zeitgesetzes (Verfahren (IV))

Die Auswertung der E-t-Meßreihen nach Gl. (113) ergab auch hier einen linearen Zusammenhang (Abb. (19)).
Man erhält folgende Steigungen m und Ordinatenabschnitte a:

Tabelle 11

λ	-m	$-a \cdot 10^3 (sec^{-1})$
307	0,200	2,18
294	0,174	1,93
278	0,088	0,98

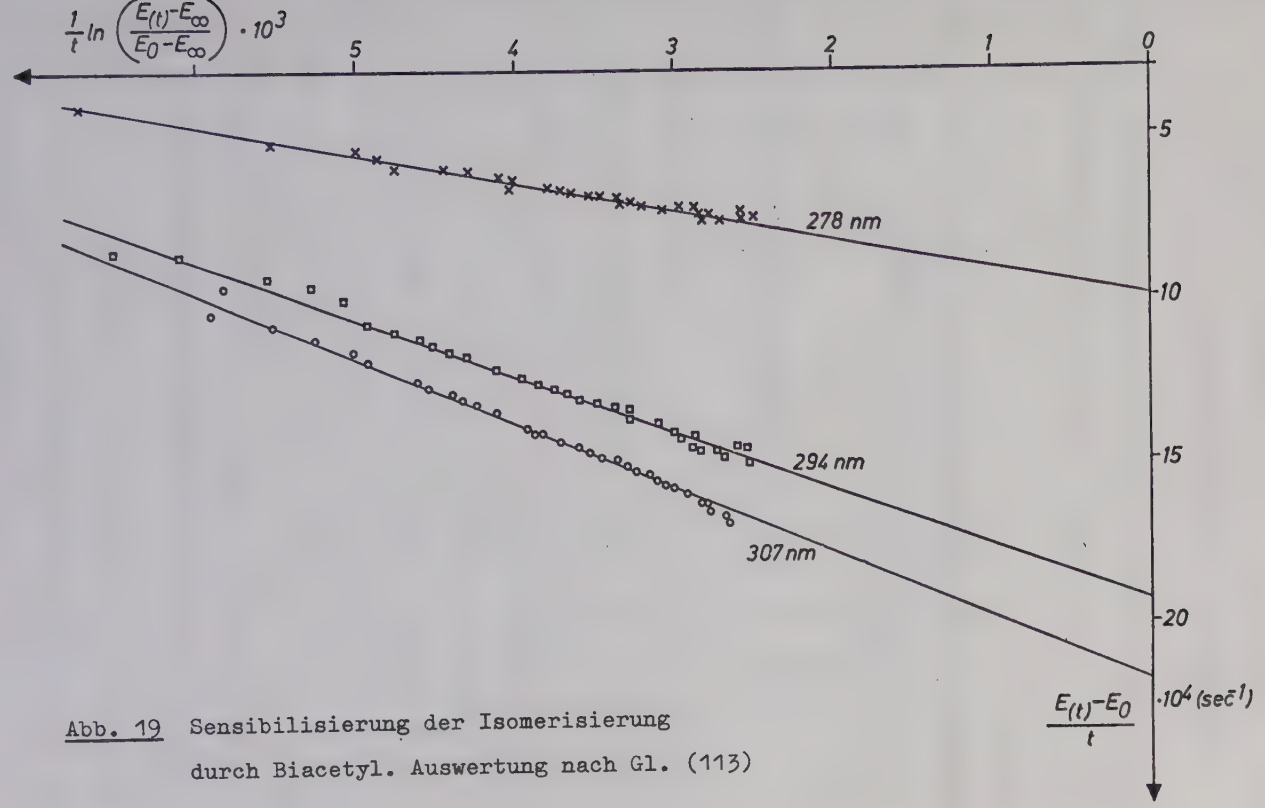


Abb. 19 Sensibilisierung der Isomerisierung durch Biacetyl. Auswertung nach Gl. (113)

2.3.5. Vergleich der nach den Verfahren (I) bis (IV) ermittelten Reaktionskonstanten

Die nach den Verfahren (I) bis (IV) ermittelten Werte von $\frac{Z_2}{Z_3}$ und $\frac{1}{Z_3}$ sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengefaßt:

Tabelle 12 - $\frac{Z_2}{Z_3} \cdot 10^3 (sec^{-1})$

λ	(I)	(II)	(III)	(IV)
307	2,01	2,14	2,17	2,18
294	1,93	1,93	1,94	1,93
278	0,96	0,99	0,96	0,99

Tabelle 13 - $\frac{1}{Z_3}$

λ	(I)	(II)	(III)	(IV)
307	0,058	0,030	0,028	0,027
294	0,159	0,155	0,153	0,156
278	0,310	0,307	0,307	0,307

Man sieht, daß die Werte innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen. Eine Ausnahme bilden lediglich wieder die nach (I) ermittelten Größen bei 307 nm, da die Konstanten Z in diesem Fall mit großen Fehlern behaftet sind.

II Variation der Reaktionsparameter

Im vorausgegangenen Abschnitt wurde durch die kinetische Analyse nach vier voneinander unabhängigen Methoden bestätigt, daß der angenommene Mechanismus einer physikalisch sensibilisierten Isomerisierung des Stilbens zutrifft. Es soll nun geprüft werden, ob die experimentell ermittelten Reaktionskonstanten den theoretisch geforderten Zusammenhang erfüllen. Durch eine systematische Variation der Konzentration der Reaktionspartner und der Lichtintensität ist es möglich, zwischen den in Teil B II diskutierten Mechanismen zu unterscheiden und Aussagen über die Geschwindigkeitskonstanten von Teilreaktionen zu machen.

1. Fluorenon-Stilben

1.1. Variation der Stilbenkonzentration

Im photometrisch zugänglichen Bereich wurden Meßreihen bei konstanter Fluorenonkonzentration ($1{,}02\cdot10^{-4}$Mol^{-1}, E'_{405}=0,020) und verschiedenen Ausgangskonzentrationen von trans-Stilben (b_o=1,5 - $3{,}8\cdot10^{-5}$Mol l^{-1}) und cis-Stilben (c_o=2,0 - $6{,}7\cdot10^{-5}$molar) bei konstanter Lichtintensität (I_o=$1{,}72\cdot10^{-9}$Einst/cm^{2}sec) aufgenommen.

1.1.1. Extinktionsdiagramme

Die E-Diagramme haben bei allen Wellenlängenkombinationen den in Abb. (20) und (21) gezeigten linearen Verlauf. Die jeweiligen Anfangs- und Endwerte der unter sich parallelen Geradenabschnitte liegen auf den Extinktions-Konzentrationsgeraden AB, AG und AC (Vergl. dazu Abb. (1) und Abb. (6)).

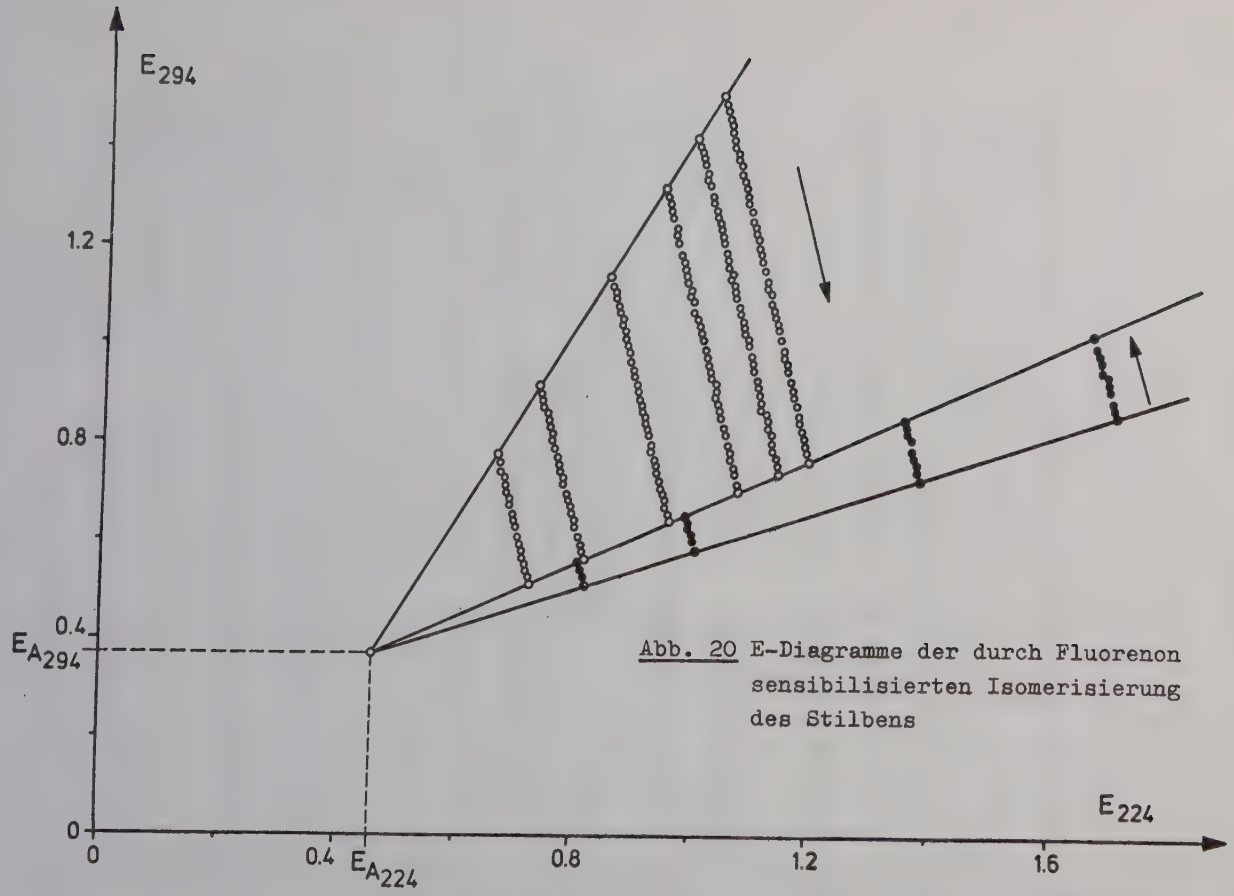


Abb. 20 E-Diagramme der durch Fluorenon sensibilisierten Isomerisierung des Stilbens

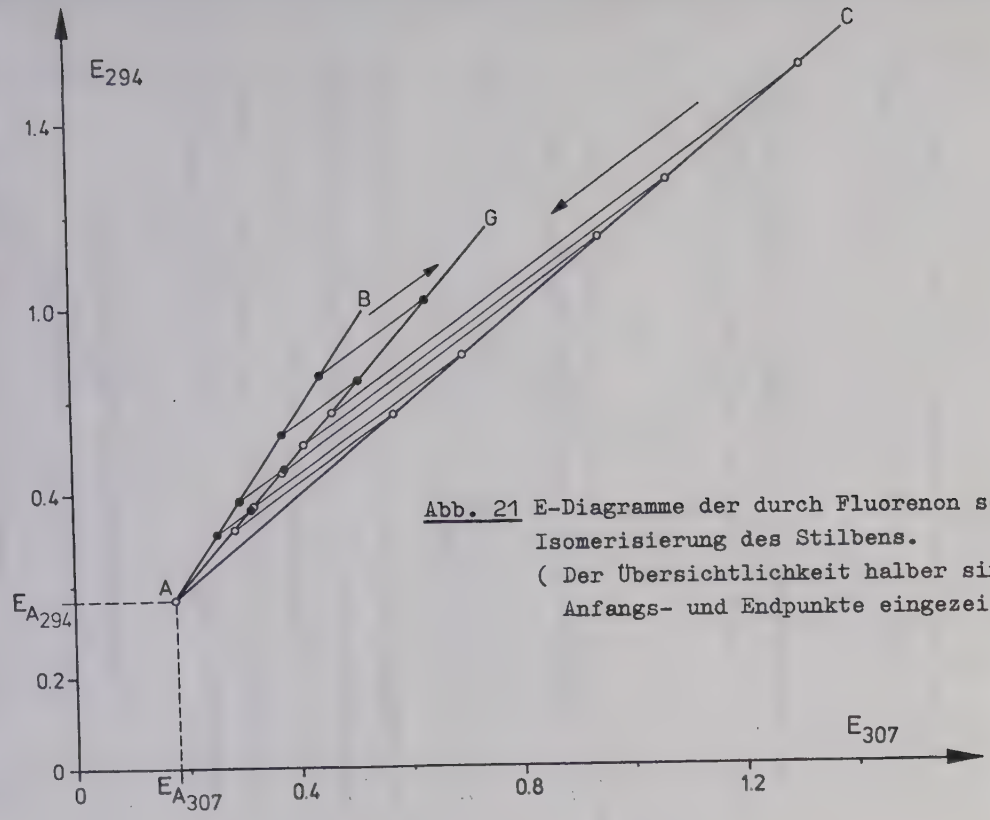


Abb. 21 E-Diagramme der durch Fluorenon sensibilisierten Isomerisierung des Stilbens.
(Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Anfangs- und Endpunkte eingezeichnet.)

Aus den Anfangs- und Endextinktionen läßt sich nach (81) die Größe $\left(\frac{q}{\varepsilon_B}\right)_\lambda$ bestimmen. Für fünf Beobachtungswellenlängen ergeben sich die Mittelwerte:

Tabelle 14

λ	318	307	294	278	224
$\left(\frac{q}{\varepsilon_B}\right)_\lambda$	- 0,906	- 0,853	- 0,741	- 0,515	0,298

Die Zusammensetzung des photostationären Gemisches kann nach (84) ermittelt werden. Man erhält den Mittelwert

$$\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right) = 1{,}143$$

Dies entspricht einem Anteil von 87,5% cis-Stilben.

1.1.2. Kinetische Analyse

Die Messungen der Konzentrationsreihe mit variabler Ausgangskonzentration von trans-Stilben wurden mit Hilfe der in Teil C I beschriebenen Verfahren (I), (II) und (III) ausgewertet. Die Ergebnisse wurden anschließend anhand der Kriterien in Teil B III c auf ihre Konsistenz überprüft.

1.1.2.a) Auswertung durch formale Integration der E-t-Meßreihen (Verfahren (I))

Bei den einzelnen Messungen stimmt der simulierte Reaktionsverlauf mit den direkten Meßreihen überein. In allen Fällen

ist die Beziehung $-\frac{z_1}{z_2} = E_\infty$ gut erfüllt.

(Da die Konstanten bei den Beobachtungswellenlängen 307 nm und 318 nm immer mit größeren Fehlern behaftet sind, wurden sie bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt.

Wie die Theorie erfordert (Gl. (121)), liegt bei den Konstantenverhältnissen $\left(\frac{z_2}{z_3}\right)_\lambda$ keine systematische Konzentrationsabhängigkeit vor. Man erhält die Mittelwerte:

$$\left(\frac{z_2}{z_3}\right)_{278} = -2{,}58\cdot10^{-4}\,\mathrm{sec}^{-1} \quad \text{und} \quad \left(\frac{z_2}{z_3}\right)_{294} = -5{,}06\cdot10^{-4}\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Das Verhältnis $\frac{(z_2/z_3)_{278}}{(z_2/z_3)_{294}} = 0{,}510$ muß nach Gl. (121) gleich der Steigung q_{278}/q_{294} des entsprechenden E-Diagramms sein. Diese beträgt 0,514.

Trägt man die entsprechenden Größen von $\left(\frac{1}{z_3} + E_o\right)_\lambda$ bei 278 und 294 nm gegeneinander auf, sieht man, daß auch die Beziehung (120) bestätigt ist. Man erhält eine Ursprungsgerade der Steigung 0,515 (Abb. (22)).

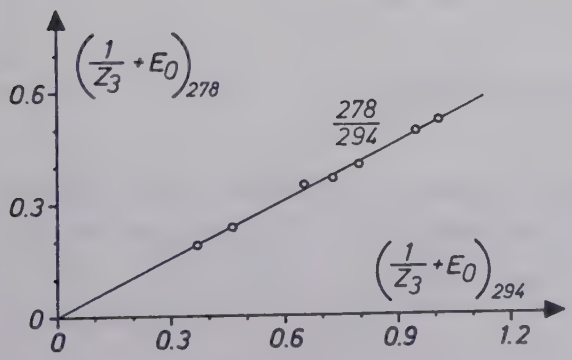


Abb. 22

Diagramm zu Gl. (120)

Nach (94), (29) und (76) besteht zwischen der Reaktionskonstanten Z_3 und der Anfangsextinktion E_o der Zusammenhang:

$$\frac{1}{Z_{3\lambda}} = \frac{\left(\frac{q}{\varepsilon_B}\right)_\lambda \cdot \left(\frac{\varepsilon_{B\lambda}}{k_6 \tau_o} - E_{A_\lambda}\right)}{(k_7/k_6 - 1)} + E_{o_\lambda}\left(\frac{\left(\frac{q}{\varepsilon_B}\right)_\lambda}{(k_7/k_6 - 1)} - 1\right) \qquad (126)$$

Trägt man die reziproken Werte von Z_3 gegen E_o auf, erhält man Geraden, aus deren Steigungen und Ordinatenabschnitten man die Größen $(k_7/k_6 - 1)$ und $\varepsilon_B/k_6\tau_o)$ ermitteln kann (Abb. (23)).

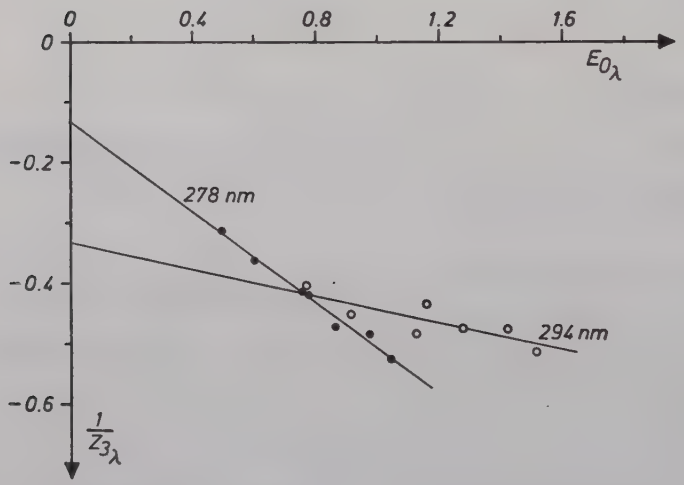


Abb. 23 Diagramm zu Gl. (126)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Zum Vergleich wird die direkt gemessene Extinktion E_A des reinen Sensibilisators angegeben.

Tabelle 15

λ	$-(k_7/k_6 - 1)$	$-\left(\frac{\xi_\beta}{k_6\tau_o} - E_A\right)$	E_A
294	0,831	0,373	0,370
278	0,819	0,209	0,199

Die Werte von $(k_7/k_6 - 1)$ stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Der Mittelwert beträgt -0,825 ± 0,7%.
Man sieht, daß die aus den Ordinatenabschnitten bestimmten Größen $-\left(\xi_\beta/k_6\tau_o - E_A\right)$ innerhalb der Fehlergrenzen mit E_A übereinstimmen. $\xi_\beta/k_6\tau_o$ ist also verschwindend klein und kann mit der vorliegenden Methode nicht bestimmt werden.

Gl. (126) läßt sich umformen zu

$$\frac{1}{z_{3_\lambda}} + E_{o_\lambda} = \frac{\frac{\xi_{\beta\lambda}}{k_6\tau_o} \cdot \left(\frac{q}{\xi_\beta}\right)_\lambda}{(k_7/k_6 - 1)} + (E_o - E_A)_\lambda \cdot \frac{\left(\frac{q}{\xi_\beta}\right)_\lambda}{(k_7/k_6 - 1)} \qquad (127)$$

Trägt man $\frac{1}{z_3} + E_o$ gegen $(E_o - E_A)$ auf, findet man Ursprungsgeraden, aus deren Steigung man dieselben Werte für $(k_7/k_6 - 1)$ wie bei der Auswertung nach Gl. (126) erhält (Abb. (24)). Das Fehlen eines meßbaren Ordinatenabschnitts zeigt ebenfalls, daß $\xi_\beta/k_6\tau_o$ sehr klein ist.

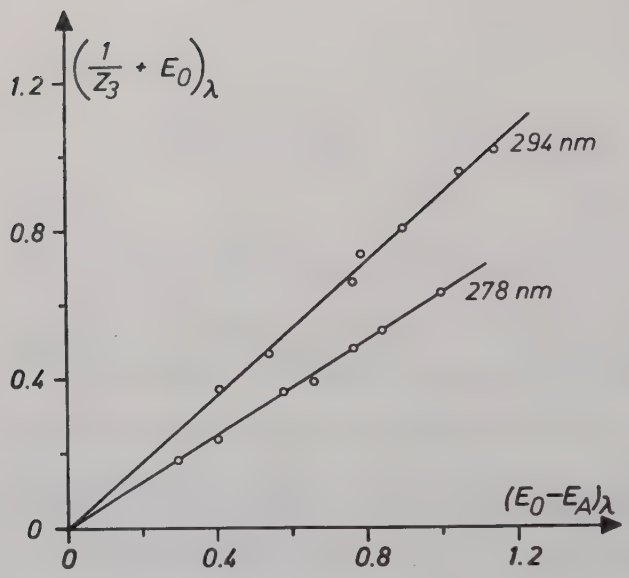


Abb. 24 Diagramm zu Gl. (127)

Da Z_2 und Z_3 nach (93) zueinander proportional sind, muß Z_2 auch in derselben Weise wie Z_3 von E_o abhängen. In Abb. (25) ist der lineare Zusammenhang zwischen $\frac{1}{Z_2}$ und E_o dargestellt.

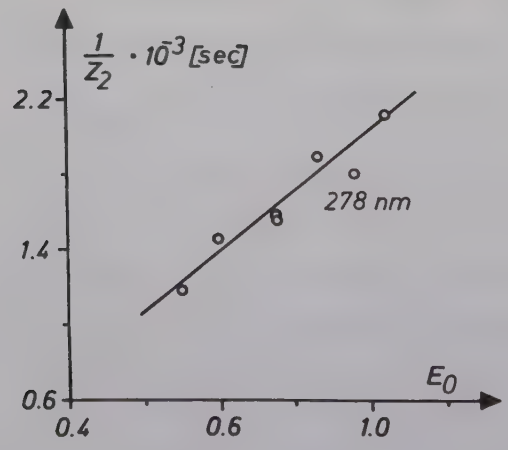


Abb. 25

1.1.2.b) Auswertung der relativen Konzentrationen (Verfahren (II)

Die Auswertung nach Verfahren (II) führte bei allen Konzentrationen zu sehr geringen Fehlern und einer guten Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem simulierten Reaktionsverlauf. Die Bedingung $K_1/K_2 = -1$ ist in allen Fällen mit großer Genauigkeit erfüllt.

Bei den Konstanten K_3 findet man keine systematische Konzentrationsabhängigkeit. Nach (107 ist dies wieder ein Hinweis darauf, daß die Lebensdauer des angeregten Fluorenontripletts groß ist und schon im Konzentrationsbereich von 10^{-5} Mol l^{-1} die gesamte Triplettenergie auf Stilben übertragen wird.

$$1/\tau_o \ll k_6 b_o \ , \qquad K_3 = K_{3\infty} .$$

Man erhält den Mittelwert $\overline{K}_{3\infty} = -0{,}717$.

Daraus ergibt sich nach (109) $(k_7/k_6 - 1)$ zu -0,822.

Für K_2 gelten die Beziehungen:

$$\frac{1}{K_2} = \frac{E_{o\lambda}}{(z_2/z_3)_\lambda} + \frac{1}{z_{2\lambda}}$$

Mit (93), (29) und (76) folgt daraus:

$$\frac{1}{K_2} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_{B\lambda}}{k_6\tau_o} - E_{A\lambda}\right)\cdot\left(\frac{q}{\varepsilon_B}\right)_\lambda}{(z_2/z_3)_\lambda(k_7/k_6 - 1)} + E_{o\lambda}\cdot\frac{\left(\frac{q}{\varepsilon_B}\right)_\lambda}{(z_2/z_3)_\lambda\cdot(k_7/k_6 - 1)} \qquad (128)$$

Abb. (26) bestätigt den linearen Zusammenhang zwischen $\frac{1}{K_2}$ und E_o.

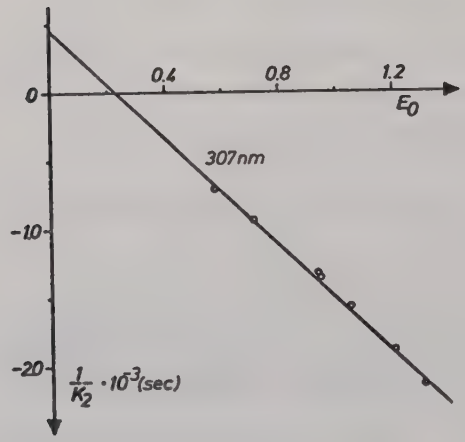


Abb. 26
Diagramm zu Gl. (128)

Trägt man das Konstantenverhältnis $\frac{K_2}{K_3}$ gegen $1/(E_o - E)_\lambda$ bei verschiedenen Wellenlängen auf, erhält man nach (104) Ursprungsgeraden mit der Steigung $\left(\frac{z_2}{z_3}\right)_\lambda$ (Abb. (27)).

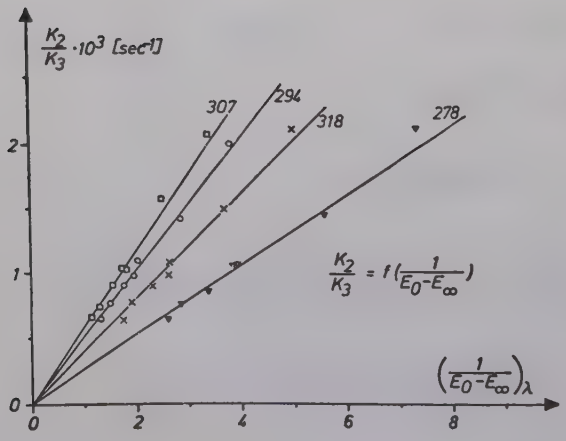


Abb. 27
Diagramm zu Gl. (104)

Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefaßt:

Tabelle 16

λ	318	307	294	278
$-\frac{z_2}{z_3} \cdot 10^4 (sec^{-1})$	3,92	5,81	5,10	2,65

Nach (105) läßt sich die Konstante z_3 aus K_3 berechnen:

$$\frac{1}{z_3} = \frac{E_\infty - E_o}{K_3} - E_o \qquad (105a)$$

In Abb. (28) sind die rückberechneten Werte und die direkt nach Verfahren (I) bestimmten Konstanten $\frac{1}{z_3}$ in Abhängigkeit von E_o dargestellt.

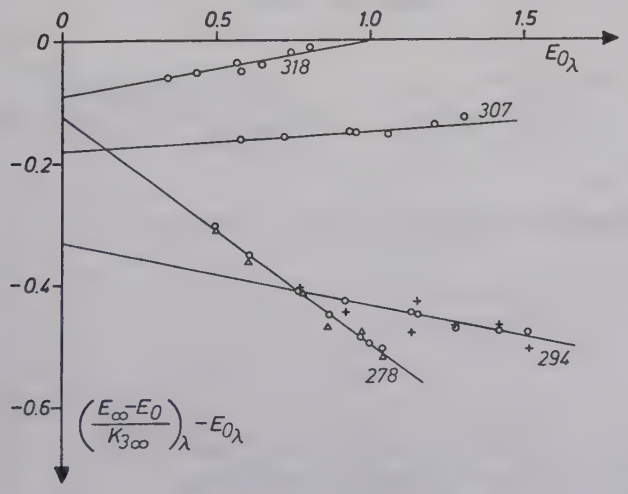


Abb. 28 Diagramm zu Gl. (105a)

1.1.2.c) Auswertung nach Verfahren (III)

Die Auswertung nach Gl. (111) ergab in allen Fällen Geraden, deren Steigungen und Ordinatenabschnitte die Größen $\frac{z_2}{z_3}$ und $(\frac{2}{z_3} + E_o)$ enthalten.

Die Werte von $\frac{z_2}{z_3}$ weisen keinen systematischen Gang auf. Die Mittelwerte sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17

λ	318	307	294	278
$-\frac{z_2}{z_3} \cdot 10^4 (sec^{-1})$	3,94	5,71	5,04	2,63

Trägt man die Werte der Ordinatenabschnitte $\frac{2}{z_3} + E_o$ gegen die Anfangsextinktion auf, erhält man die in Abb. (29) dargestellten Geraden der Form:

$$\frac{2}{z_{3\lambda}} + E_{o_\lambda} = \frac{\left(2\frac{q}{\varepsilon_\beta}\right)_\lambda \left(\frac{\varepsilon_{\beta\lambda}}{k_6 \tau_o} - E_{A_\lambda}\right)}{(k_7/k_6 - 1)} + E_{o_\lambda} \cdot \left(\frac{\left(2\frac{q}{\varepsilon_\beta}\right)_\lambda}{(k_7/k_6 - 1)} - 1\right) \quad (129)$$

Aus den Steigungen ergeben sich die folgenden Werte für $(k_7/k_6 - 1)$:

Tabelle 18

λ	318	307	294	278
$-(k_7/k_6 - 1)$	0,838	0,836	0,826	0,835

Der Mittelwert von $(k_7/k_6 - 1)$ beträgt -0,832.

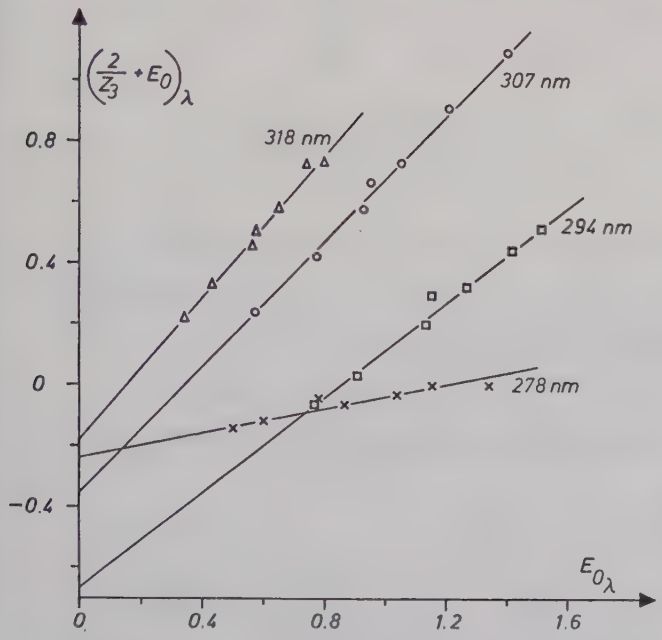


Abb. 29 Diagramm zu Gl. (129)

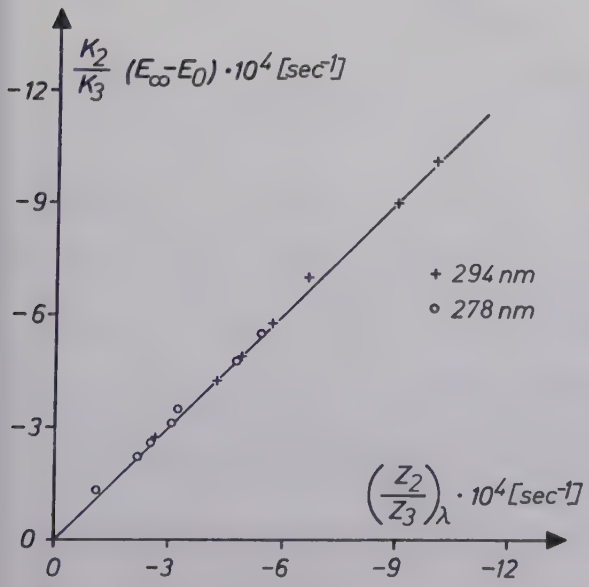


Abb. 30

Diagramm zu Gl. (104)

Nach (104) besteht zwischen den Konstanten K_i und Z_i der Zusammenhang

$$\frac{K_2}{K_3} \cdot (E_\infty - E_o)_\lambda = \left(\frac{Z_2}{Z_3}\right)_\lambda .$$

Abb. (30) zeigt, daß diese Beziehung erfüllt ist. Man erhält eine Ursprungsgerade der Steigung 1.

Trägt man die Größen $(\frac{1}{Z_3} + E_o)_\lambda$ für verschiedene Wellenlängen gegeneinander auf, erhält man Ursprungsgeraden mit der Steigung $\frac{q_{\lambda 1}}{q_{\lambda 2}}$ (Abb. (31), Gl. (120)).

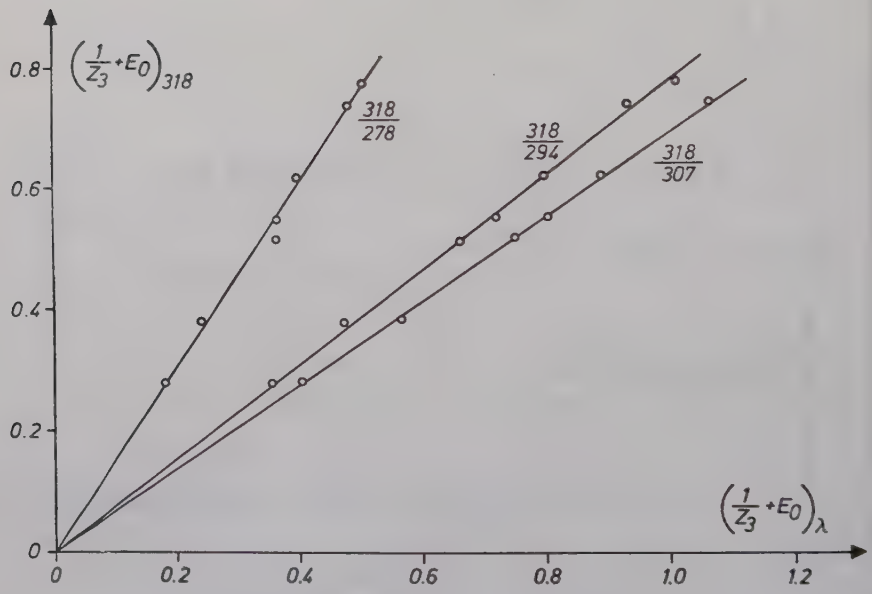


Abb. 31 Diagramm zu G. (120).

Auch die Beziehung (121) wird durch die Meßreihen erfüllt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefaßt:

Tabelle 19

λ_1/λ_2	$\frac{(Z_2/Z_3)_{\lambda_1}}{(Z_2/Z_3)_{\lambda_2}}$	$\frac{\left(\frac{1}{Z_2}+E_0\right)_{\lambda_1}}{\left(\frac{1}{Z_3}+E_0\right)_{\lambda_2}}$	$\frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}}$
318/307	0,684	0,683	0,682
318/294	0,779	0,770	0,769
318/278	1,499	1,510	1,496

1.1.2.4) Auswertung des Anfangsbereichs der Reaktion

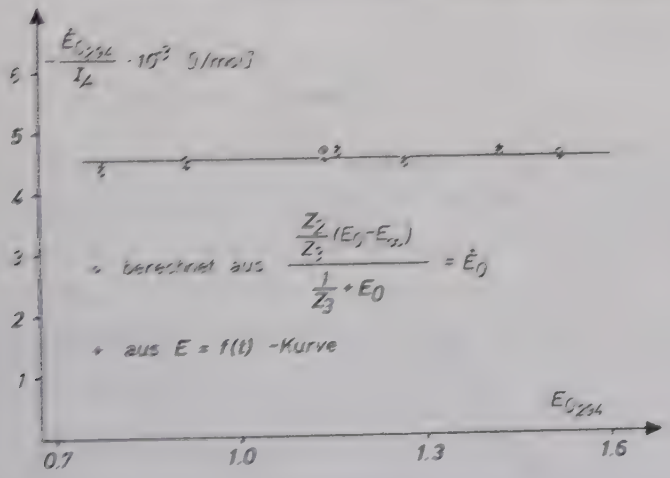


Abb. 32 Die Anfangssteigung der E-t-Kurven bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen von trans-Stilben

Nach Gl. (117) ist eine lineare Beziehung zwischen der reziproken Anfangssteigung der E-t-Kurven und der rezi-

proken Ausgangskonzentration von trans-Stilben zu erwarten. Die Abb. (32) zeigt aber, daß keine systematische Konzentrationsabhängigkeit besteht. Dies ist wieder ein Hinweis dafür, daß die Größe $\varepsilon_\beta / k_6 \tau_0$ verschwindend klein ist und sich im untersuchten Konzentrationsbereich nicht bemerkbar macht.

Die direkt aus der E-t-Kurve und die mit den Konstanten des Verfahrens (III) berechneten Werte von $\dot{E}_0$ bzw. $\frac{\dot{E}_0}{I_A}$ stimmen gut überein (Abb. (32)).

Nach (119) besteht zwischen den Reaktionskonstanten $\frac{z_2}{z_3}$ und der Anfangssteigung E_0 die Beziehung

$$\left(\frac{z_2}{z_3}\right)_\lambda = \frac{1}{K_3} \dot{E}_{0\lambda}$$

In Abb. (33) wird diese Proportionalität bestätigt.

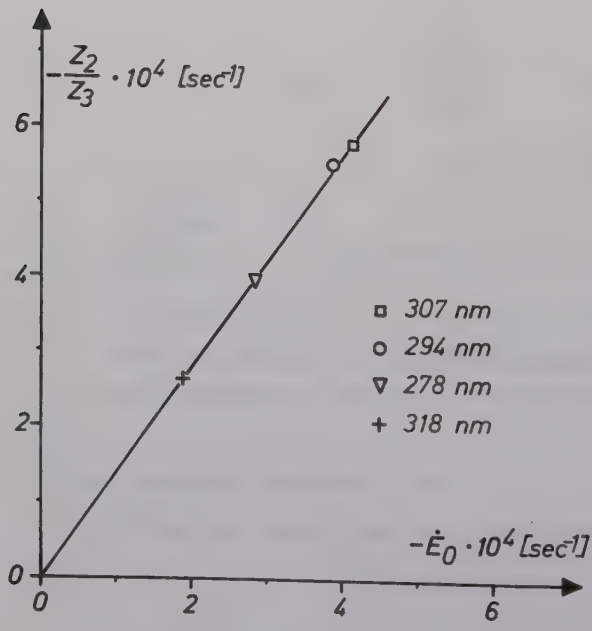


Abb. 33
Diagramm zu (11

Aus der Steigung der Ursprungsgeraden erhält man $K_3 = -0{,}714$. (Der Mittelwert nach Verfahren (II) beträgt -0,717).

Nach (30) und (114) erhält man mit $\frac{\dot{E}_o}{I_A}_{294} = -4{,}55 \cdot 10^3$ 1/Mol und $q_{294} = -2{,}058 \cdot 10^4$ 1/Mol die Quantenausbeute

$$\phi^B = 0{,}22_1.$$

Eine unmittelbare Ermittlung der entsprechenden Quantenausbeute ϕ^C aus der Anfangssteigung der E-t-Kurven führte zu keinen befriedigenden Ergebnissen, da der Gesamtumsatz der Reaktion und damit auch die Extinktionsänderung sehr gering ist, wenn man von cis-Stilben ausgeht.

1.1.2.e) Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse

Ein Vergleich der Tabellen 16 und 17 zeigt die gute Übereinstimmung der nach (II) und (III) bestimmten Werte von $\frac{z_2}{z_3}$. Für $(k_7/k_6 - 1)$ erhält man nach den Verfahren (I), (II) und (III) die Werte -0,825, -0,822 und -0,832.
Aus dem Mittelwert von -0,826 ergibt sich das Verhältnis der Energieübertragungskonstanten:

$$\frac{k_6}{k_7} = 5{,}74.$$

Nach der Beziehung $\frac{\phi^C}{\phi^B} = \frac{b_\infty}{c_\infty} \cdot \frac{k_6}{k_7}$ ist es möglich, die Quantenausbeute ϕ^C zu berechnen.
Man erhält $\phi^C = 0{,}18$.

1.2. Variation der Fluorenonkonzentration

Im Falle einer reversiblen Energieübertragung zwischen dem angeregten Fluorenontriplett und den Stilbenisomeren müßte das Isomerenverhältnis $\frac{b_\infty}{c_\infty}$ nach (52) bzw. (58) von der Konzentration des Sensibilisators abhängen.
Um den Einfluß der Sensibilisatorkonzentration auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurden mehrere Messungen mit vorgegebener trans-Stilbenkonzentration und unterschiedlichen Mengen an Fluorenon bei konstanter Lichtintensität durchgeführt.
Abb. (33) zeigt, daß keine meßbare Abhängigkeit der Zusammensetzung des photostationären Gemisches von der Sensibilisatorkonzentration besteht.

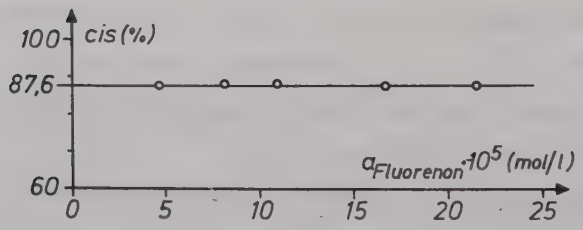


Abb. 33 Abhängigkeit der Zusammensetzung des photostationären Gemisches von der Fluorenonkonzentration

Nach (126) besteht bei konstanter Stilbenkonzentration und variabler Fluorenonkonzentration der Zusammenhang:

$$\frac{1}{z_3} = \frac{\frac{1}{\tau_0} + k_6 b_0}{k_7 - k_6} - \varepsilon_B b_0 - E_A$$

Diese Beziehung wird durch die kinetische Analyse der Meßreihe nach Verfahren (I) bestätigt (Abb. (34)). Man erhält eine Gerade mit der Steigung -0,98.

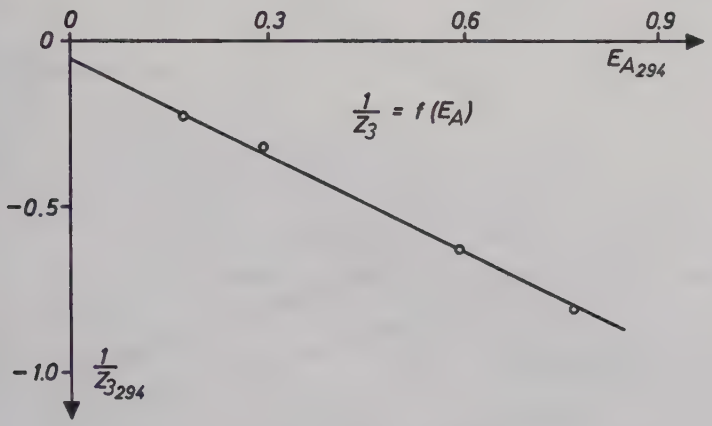


Abb. 34 Diagramm zu Gl. (126a)

1.3. Variation der Lichtintensität

Mit der Konzentration des Sensibilisators ändert sich gleichzeitig die Intensität des absorbierten Lichts (Gl. (87)).

Die Ergebnisse einer Meßreihe, bei der die absorbierte Lichtmenge I_A sowohl durch die Änderung der Fluorenonkonzentration als auch durch die Änderung der Intensität des eingestrahlten Lichtes I_O variiert wurde, bestätigen die Beziehung (93). Trägt man nämlich das Verhältnis der nach (I) ermittelten Konstanten Z_2 und Z_3 gegen die absorbierte Lichtmenge I_A auf,

erhält man eine Ursprungsgerade mit der Steigung $\frac{A_K}{C_K} q \lambda$ Abb. (35)).

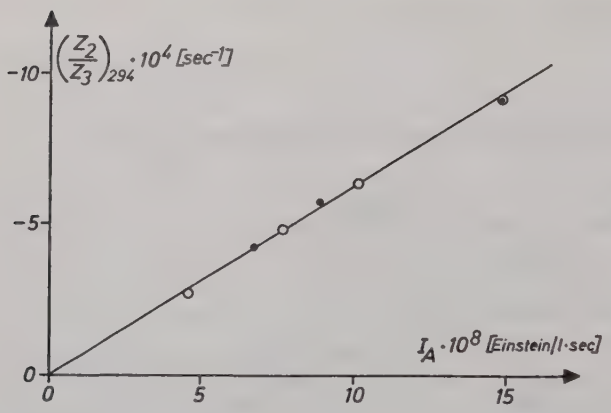


Abb. 35 Diagramm zu Gl. (93)

Nach (119) läßt sich daraus bei bekanntem K_3 die Quantenausbeute ϕ^B berechnen. Man erhält

$$\phi^B = 0{,}21_6.$$

Dieser Wert stimmt gut mit der aus der Anfangssteigung $\dot{E}_o$ berechneten Quantenausbeute $\phi^B = 0{,}22_1$ überein.

2. Biacetyl-Stilben

Bei vorgegebener Konzentration von Biacetyl ($a = 2{,}17 \cdot 10^{-3}$ Mol $E'_{405} = 0{,}037$) und konstanter Lichtintensität ($I_o = 1{,}56 \cdot 10^{-9} \frac{Ei}{cm^2}$ wurden Meßreihen mit verschiedener Ausgangskonzentration von t-Stilben ($b_o = 1{,}2 - 3{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol l^{-1}) und cis-Stilben ($c_o = 2{,}2$ und $4{,}2 \cdot 10^{-5}$ Mol l^{-1}) durchgeführt.

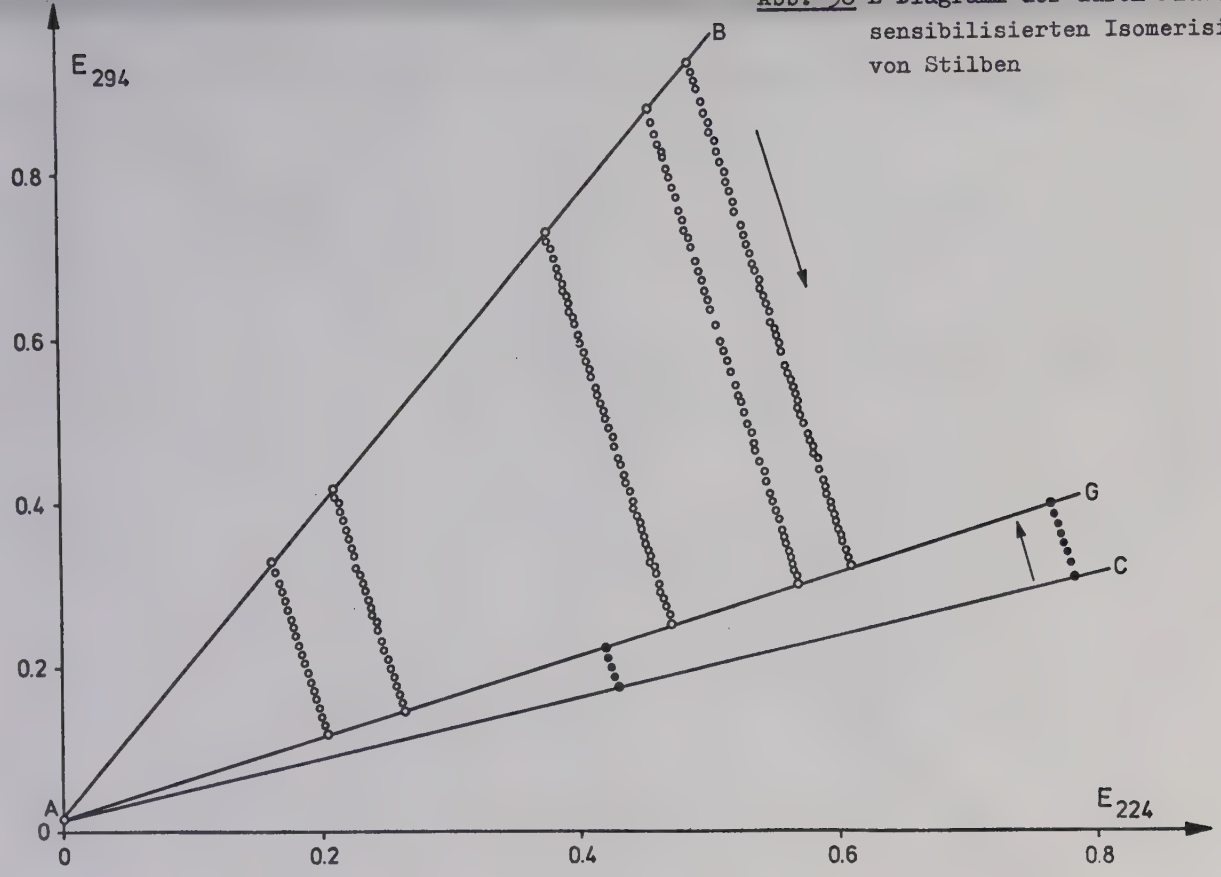


Abb. 38 E-Diagramm der direkten und sensibilisierten Isomerisierung von Stilben

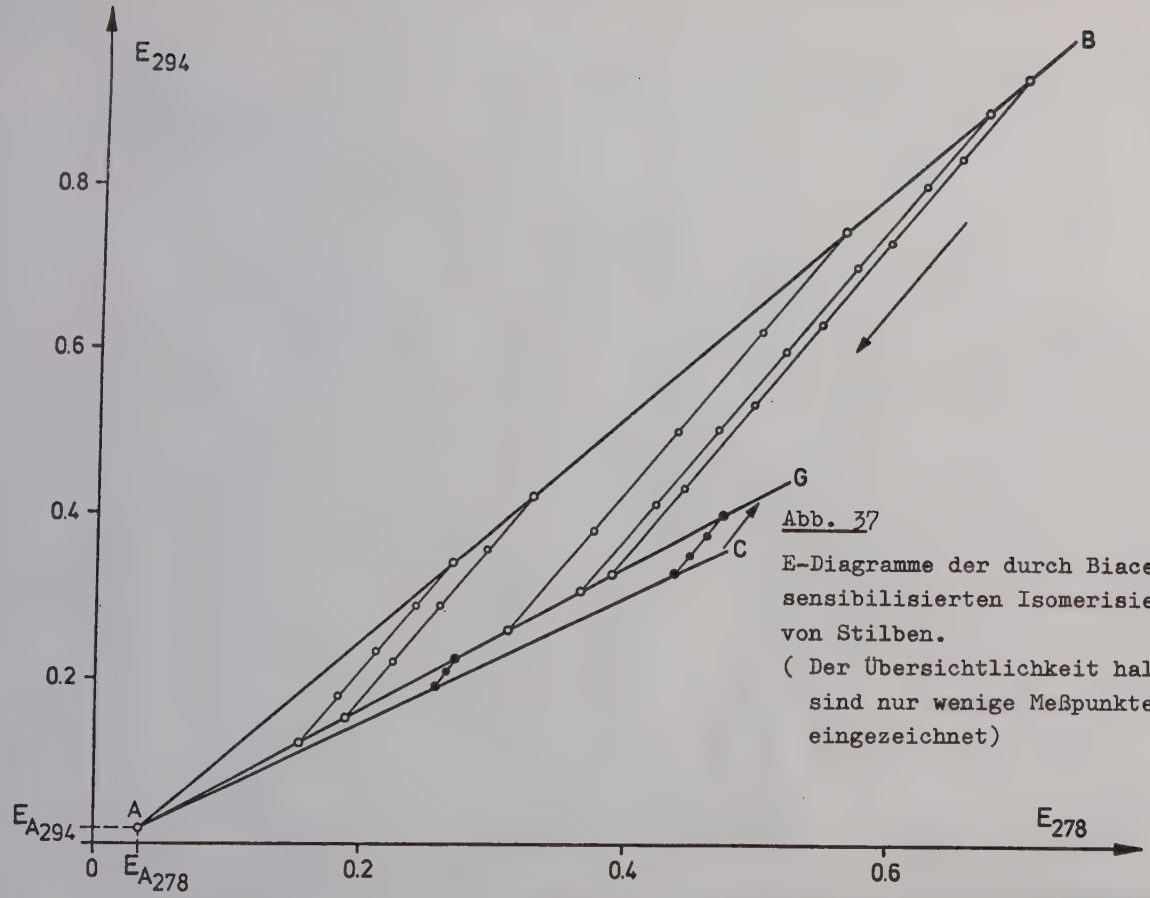


Abb. 37

E-Diagramme der durch Biacetyl sensibilisierten Isomerisierung von Stilben.
(Der Übersichtlichkeit halber sind nur wenige Meßpunkte eingezeichnet)

Variation der Stilbenkonzentration

2.1. Extinktionsdiagramme

Die E-Diagramme der durch Biacetyl sensibilisierten Isomerisierung des Stilbens zeigen denselben Verlauf wie bei der entsprechenden Reaktion mit Fluorenon (Abb. (36) und (37)).Auch hier liegen die Anfangs- und Endpunkte auf den Extinktions-Konzentrationsgeraden AB, AG und AC.

Die nach (81) ermittelten Werte von $\left(\frac{q}{\varepsilon_B}\right)_\lambda$ sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20

λ	307	294	278	224
$\left(\frac{q}{\varepsilon_B}\right)_\lambda$	-0,855	-0,741	-0,518	0,296

Ein Vergleich der Tabellen 20 und 14 zeigt, daß die Werte beider Reaktionen sehr gut übereinstimmen. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß die reversible cis-trans-Umlagerung des Stilbens bei beiden Sensibilisatoren ohne Nebenreaktionen verläuft.

Nach (84) erhält man die Zusammensetzung des photostationären Gemisches

$$\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right) = 1{,}101.$$

Dies entspricht einem Anteil von 92,5% cis-Stilben.

2.2. Kinetische Analyse

Die Reaktionskonstanten der Meßreihen mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen von trans-Stilben sind in ähnlicher Weise von der Anfangsextinktion abhängig wie bei der Sensibilisierung mit Fluorenon.

2.2.a) Formale Integration der E-t-Meßreihen (Verfahren (I))

Bei der Auswertung durch formale Integration stimmen die berechneten und gemessenen Endextinktionen in jedem Fall gut überein. (Die Konstanten bei der Auswertungswellenlänge 307 nm wurden wegen ihrer großen Fehlerbreite nicht berücksichtigt.)

Wie man in Abb. (38) sieht, sind die Konstantenverhältnisse $\frac{z_2}{z_3}$ auch bei der Sensibilisierung durch Biacetyl konzentrationsunabhängig. (Die Zahlenwerte sind in Tabelle 21, S. 97) zusammengestellt.)

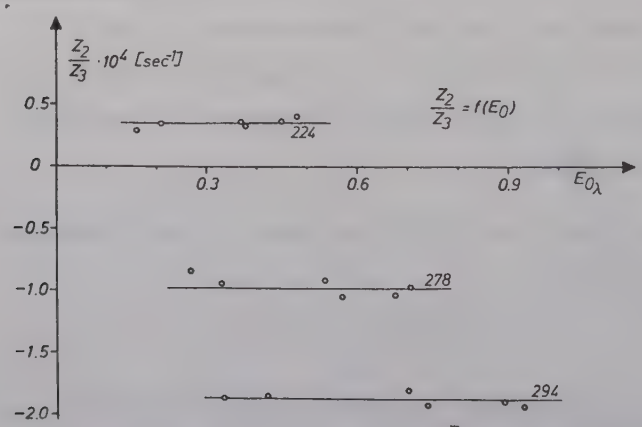


Abb. 38 Die Konstantenverhältnisse $\frac{z_2}{z_3}$ bei verschiedenen Anfangsextinktionen

Aus Abb. (39) geht hervor, daß die Beziehung (120) erfüllt ist. (Siehe Tabelle 22).

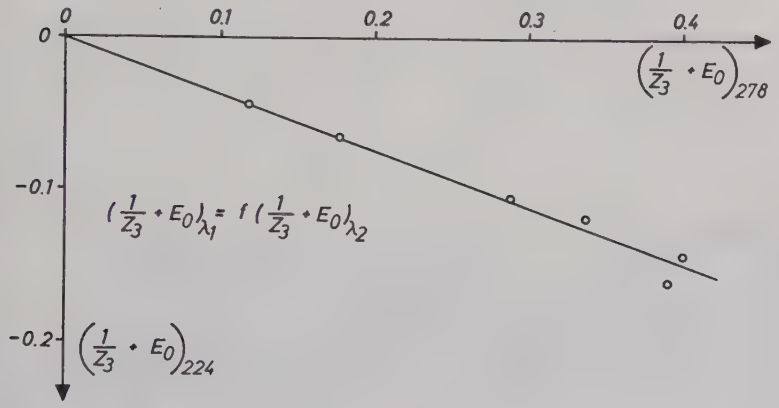


Abb. 39 Diagramm zu Gl. (120)

Trägt man $\frac{1}{Z_3}$ gegen E_0 auf, findet man den von Gl. (126) geforderten linearen Zusammenhang (Abb. (40)).

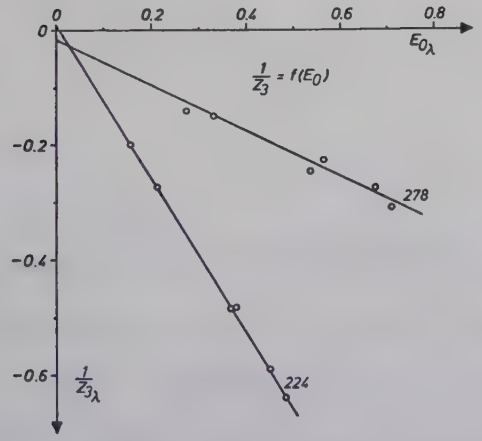


Abb. 40 Diagramm zu Gl. (126)

Aus der Steigung der Geraden erhält man als Mittelwert

$$(k_7/k_6 - 1) = -0{,}855.$$

In Abb. (41) wird gezeigt, daß $\frac{1}{z_2}$ in derselben Weise wie $\frac{1}{z_3}$ von E_o abhängig ist.

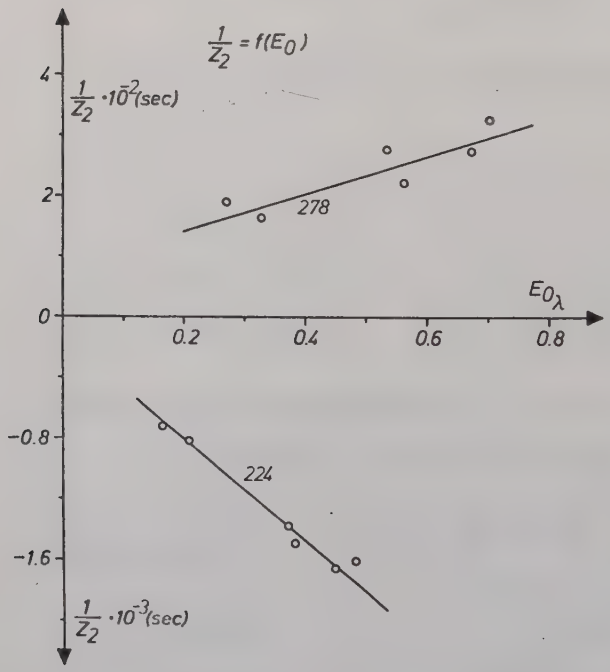


Abb. 41

2.2.b) Auswertung der relativen Konzentrationen (Verfahren (II))

Auch im Falle der Sensibilisierung mit Biacetyl findet man keine systematische Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionskonstanten K_3. Dies bedeutet nach Gl. (107), daß schon im Bereich sehr kleiner Konzentrationen die gesamte Triplettenergie des angeregten Biacetyls auf Stilben übertragen wird.

$$\left(1/\gamma_o << k_6 b_o, \quad K_3 = K_{3\infty} \right)$$

Der Mittelwert von K_3 beträgt -0,776. Mit $\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right) = 1{,}101$ erhält man daraus nach (109) $(k_7/k_6 - 1) = -0{,}854$.

Abb. (42) zeigt den linearen Zusammenhang zwischen $\frac{1}{K_2}$ und E_o nach Gl. (128).

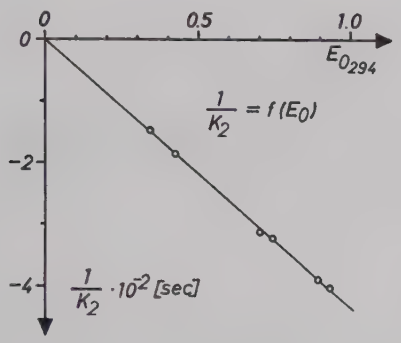


Abb. 42

Diagramm zu Gl. (128)

Trägt man $\frac{K_2}{K_3}$ gegen $1/(E_o - E_\infty)_\lambda$ auf, erhält man Ursprungsgeraden mit der Steigung $\left(\frac{z_2}{z_3}\right)_\lambda$ (Gl. (104), Abb. (43)). (Die Zahlenwerte sind in Tabelle 21, S. 97 angegeben.)

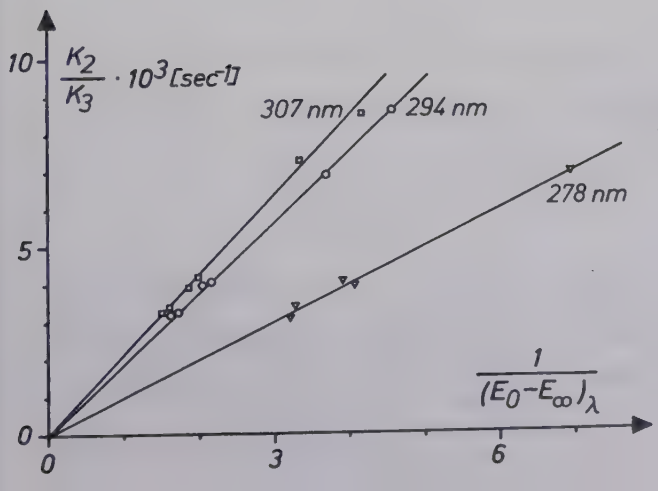


Abb. 43

Diagramm zu (104)

2.2.c) Auswertung nach Verfahren (III)

Auch die nach Verfahren (III) ermittelten Reaktionskonstanten erfüllen die von der Theorie geforderten Gesetzmäßigkeiten. Abb. (44) zeigt, daß das Konstantenverhältnis $\frac{z_2}{z_3}$ nicht von der Anfangsextinktion E_o abhängt.

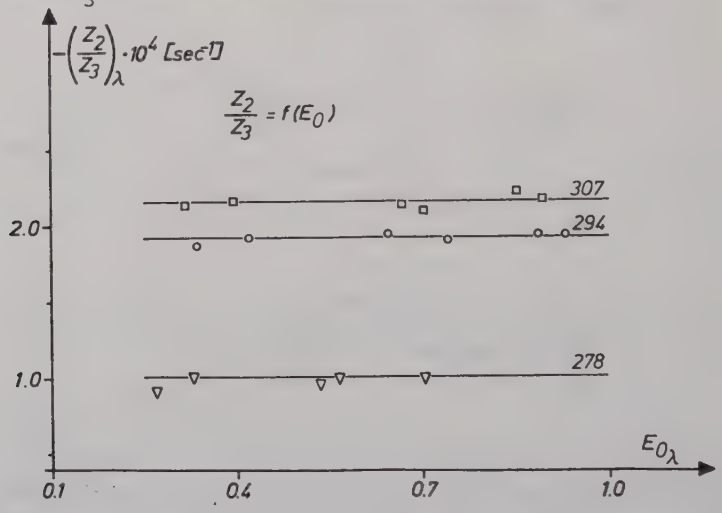


Abb. 44 Die Konstantenverhältnisse $\frac{z_2}{z_3}$ bei den verschiedenen Anfangsextinktionen E_o

In Abb. (45) wird die nach Gl. (129) erwartete lineare Beziehung zwischen den ermittelten Größen $\left(\frac{2}{z_3} + E_o\right)_\lambda$ und $E_{o\,\lambda}$ dargestellt. Aus den Geradensteigungen erhält man für $(k_7/k_6 - 1)$ den Mittelwert -0,855.

Trägt man die Größen $\left(\frac{1}{z_3} + E_o\right)$ für verschiedene Wellenlängen gegeneinander auf, erhält man auch hier Ursprungsgeraden der Steigung $\frac{q_{\lambda_1}}{q_{\lambda_2}}$ (Gl. (120), Abb. (46), Tabelle 22)

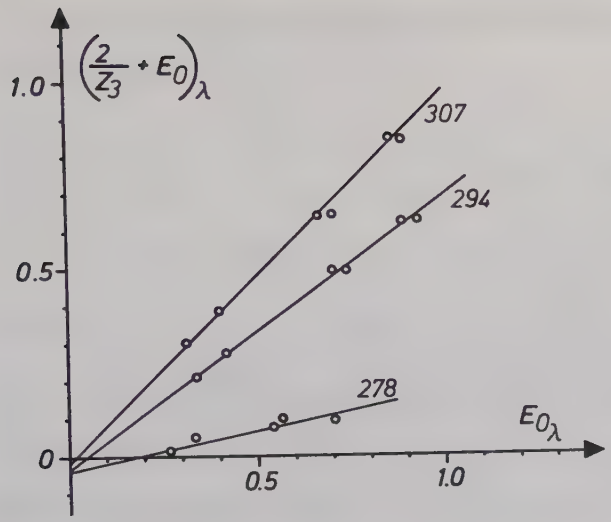


Abb. 45 Diagramm zu Gl. (129)

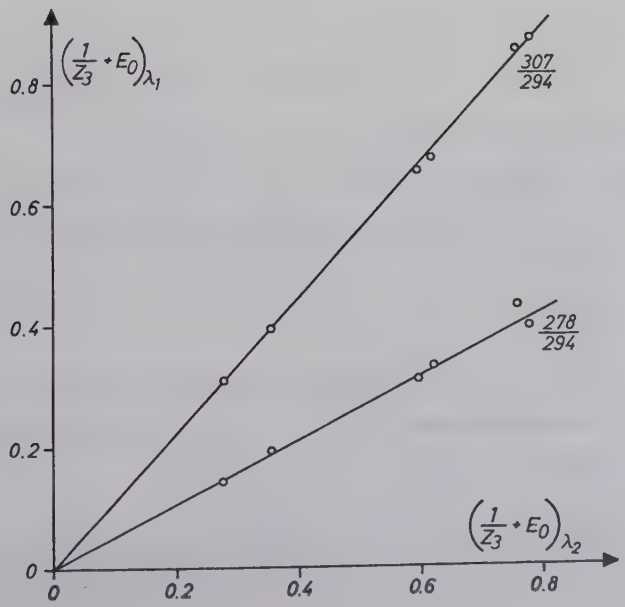


Abb. 46 Diagramm zu Gl. (120)

2.2.d) Auswertung des Anfangsbereichs der Reaktion

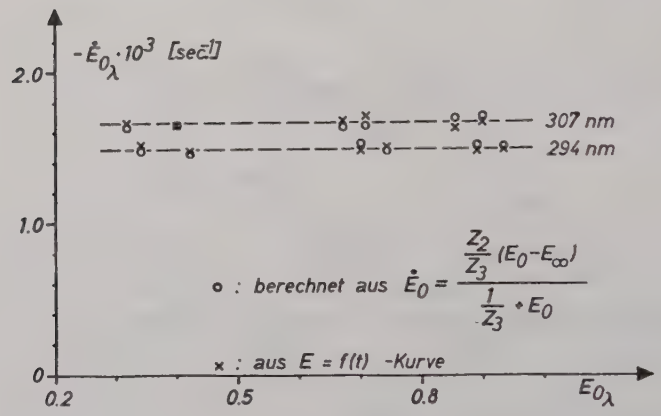


Abb. 47 Die Anfangssteigung der E-t-Kurve bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen von trans Stilben

Abb. (47) zeigt, daß keine meßbare Konzentrationsabhängigkeit der Anfangssteigung $\dot{E}_o$ vorliegt. Nach Gl. (117) ist dies wieder ein Hinweis, daß $\varepsilon_B / k_6 \gamma_o$ auch bei der Sensibilisierung durch Biacetyl sehr klein ist und sich im Konzentrationsbereich der photometrischen Messungen nicht mehr bemerkbar macht. (Siehe dazu Teil C III).

Die aus den E-t-Kurven ermittelten und die mit den Konstanten des Verfahrens (III) berechneten Anfangssteigungen E_o stimmen gut überein (Abb. (47)).

Auch der proportionale Zusammenhang zwischen den Anfangssteigungen und dem Konstantenverhältnis $\left(\frac{Z_2}{Z_3}\right)_\lambda$ wird durch die Meßreihen bestätigt. Nach Gl. (119) ergibt sich für

K_3 ein Mittelwert von -0,773. (Der Mittelwert nach Verfahren (II) beträgt -0,776.)

Aus den Anfangssteigungen der E-t-Kurven erhält man nach (35) und (114) die Quantenausbeute

$$\phi^B = 0{,}57.$$

Da das photostationäre Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des cis-Stilbens liegt, ist der Reaktionsumsatz nur sehr gering, wenn man von diesem Isomeren ausgeht. Der Differentialquotient $\dot{E}_o$ ist in diesem Fall sehr klein und kann nur mit einer größeren Unsicherheit bestimmt werden. Nach (36) und (114) erhält man den Wert

$$\phi^C = 0{,}37.$$

2.2.e) Vergleich der nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse

In Tabelle 21 sind die Mittelwerte der Konstantenverhältnisse $\frac{z_2}{z_3}$ nach den Verfahren (I) bis (III) für verschiedene Auswertungswellenlängen zusammengestellt.

Tabelle 21 $-\left(\frac{z_2}{z_3}\right)_\lambda \cdot 10^3 (\mathrm{sec}^{-1})$

λ	(I)	(II)	(III)
307	-	2,13	2,15
294	1,87	1,90	1,92
278	0,98	1,00	1,01
224	-0,36	-	-

Die Tabelle 22 zeigt, daß die Beziehungen (120) und (121) von den Meßreihen erfüllt werden.

Tabelle 22

λ_1 / λ_2	$\frac{(Z_2/Z_3)_{\lambda_1}}{(Z_2/Z_3)_{\lambda_2}}$	$\frac{\left(\frac{1}{Z_3} + E_o\right)_{\lambda_1}}{\left(\frac{1}{Z_3} + E_o\right)_{\lambda_2}}$	$\frac{q_{\lambda_1}}{q_{\lambda_2}}$
307/294	1,120 +	1,112 +	1.098
278/294	0,526 +	0,530 +	0,523
224/278	0,363 ++	0,367 ++	0,375

+ mit den Konstanten des Verfahrens (III) berechnet

++ mit den Konstanten des Verfahrens (I) berechnet

Für $(k_7/k_6 - 1)$ erhält man nach den Verfahren (I), (II) und (III) die Werte: -0,855, -0,854 und -0,855. Daraus ergibt sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Energieübertragung auf trans- und cis-Stilben:

$$\frac{k_6}{k_7} = 6,90$$

III. Die Phosphoreszenz von Biacetyl in Gegenwart von Stilben

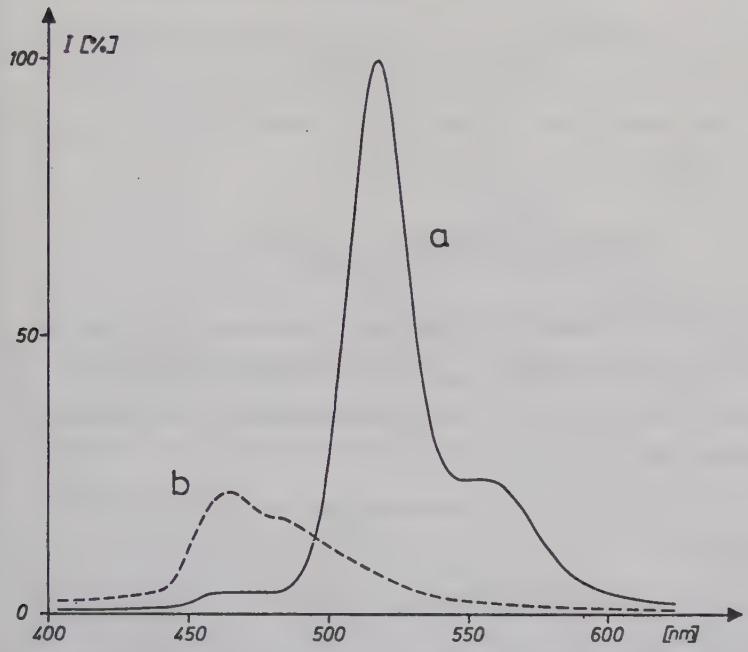


Abb. 48

a) Lumineszenzspektrum einer $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung von Biacetyl in Acetonitril bei Ausschluß von Sauerstoff, Anregungswellenlänge 405 nm.

b) Fluoreszenzspektrum derselben Lösung in Gegenwart von Sauerstoff, 10-fache Verstärkung.

Die außergewöhnliche Eigenschaft des Biacetyls, bei Raumtemperatur in Lösung zu phosphoreszieren (Abb. 48), eröffnet die Möglichkeit, die Natur und den quantitativen Ablauf von Triplettenergieübertragungen durch ein zusätzliches unabhängiges Verfahren zu untersuchen [10,11,44-51].

Nach dem Reaktionsschema Ia in Teil B II gilt für die Intensität des pro Volumeneinheit entstandenen Phosphoreszenzlichtes:

$$I = k_5^* \cdot a'' \quad (130),$$

da jedes angeregte Biacetylmolekül, das nach dem Reaktionsschritt 5 a zerfällt, ein Lichtquant emittiert [52].

Unter der Voraussetzung, daß jede Begegnung zwischen dem angeregten Sensibilisator A" und den Stilbenisomeren B und C zu einer Energieübertragung führt (Schema I), folgt mit den Gleichungen (14), (15) und (23)

$$I = \frac{k_5^* I_A \phi_{isc}}{k_5 + k_5^* + k_6 b + k_7 c} \quad (131),$$

wobei I_A die vom Sensibilisator pro Volumen und Zeiteinheit absorbierte Lichtmenge, ϕ_{isc} die Intersystemcrossing-Ausbeute und $1/(k_5 + k_5^*)$ die wahre Lebensdauer τ_o des Sensibilisators ist.
Für den Fall, daß keine Triplettlöscher zugegen sind, gilt entsprechend:

$$I_o = k_5^* I_A \phi_{isc} \tau_o \quad (132)$$

Normiert man durch Division von (132) mit (131) auf die Intensität des reinen Sensibilisators, ergibt sich die **Stern-Volmer-Gleichung:**

$$\frac{I_o}{I} = 1 + \tau_o (k_6 b + k_7 c) \quad (133)$$

Da mit der Energieübertragung auch eine Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches verbunden ist, muß die Intensität des emittierten Phosphoreszenzlichtes auch eine zeitabhängige Größe sein, vorausgesetzt, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten k_7 und k_6 voneinander unterscheiden

Nach (131) gilt für die anfängliche Löschung durch die reine Ausgangssubstanz B zum Zeitpunkt t_1:

$$\frac{I_o}{I_{t_1}} = 1 + \tau_o \, k_6 b_o \quad (134) \quad \text{mit } b_o = (E_o - E_{A_\lambda})/\varepsilon_{B_\lambda}$$

folgt daraus:

$$\frac{I_o}{I_{t_1}} = 1 + \tau_o \, k_6 \, (E_o - E_A)_\lambda / \varepsilon_{B_\lambda} \quad (135)$$

$$\frac{I_o}{I_{t_1}} = 1 + m_1 (E_o - E_A)_\lambda \quad (135a)$$

Nach dem Erreichen des photostationären Zustands gilt entsprechend:

$$\frac{I_o}{I_{t_\infty}} = 1 + \tau_o (k_6 b_\infty + k_7 c_\infty) \quad (136) \quad \text{und nach Umformen}$$

$$\frac{I_o}{I_{t_\infty}} = 1 + k_6 \tau_o \left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + \frac{k_7}{k_6} \right) \cdot c_\infty \quad (137)$$

Da $c_\infty = \dfrac{b_o}{\left(\dfrac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right)}$ ist, erhält man schließlich:

$$\frac{I_o}{I_{t_\infty}} = 1 + \frac{k_6 \tau_o}{\varepsilon_{B_\lambda}} \frac{\left(\dfrac{b_\infty}{c_\infty} + \dfrac{k_7}{k_6} \right)}{\left(\dfrac{b_\infty}{c_\infty} + 1 \right)} (E_o - E_A)_\lambda \quad (138)$$

oder $\dfrac{I_o}{I_{t_\infty}} = 1 + m_\infty (E_o - E_A)_\lambda \quad (138a)$

Wegen der geringen Phosphoreszenzquantenausbeute ($\varphi^P \approx 5\%$ [53]) ist eine große Lichtintensität I_A erforderlich, um die Emission mit ausreichender Genauigkeit erfassen zu können.
Bei früheren Untersuchungen der Phosphoreszenzlöschung des Biacetyls [49-51,54] wurde aber nicht berücksichtigt, daß die cis-trans-Isomerisierung bei hohen Sensibilisatorkonzentrationen schon unter dem Einfluß des Meßlichts sehr schnell ablaufen kann.
Möglicherweise wurde dabei nicht die Löschung durch die reinen cis- oder trans-Formen, sondern durch ein Reaktionsgemisch beider geometrischer Isomeren beobachtet. Dies wäre auch, abgesehen von den Nebenreaktionen des Biacetyls, die sich bei diesen hohen Konzentrationen mit Sicherheit bemerkbar machen, eine Erklärung für die teilweise schlechte Reproduzierbarkeit und Widersprüchlichkeit der Ergebnisse.

Aus diesen Gründen wurde bei den vorliegenden Untersuchungen die Biacetylkonzentration so stark herabgesetzt ($6 \cdot 10^{-3}$ Mol l^{-1}) daß es noch möglich war, die zeitliche Änderung der Phosphoreszenzintensität aufzuzeigen.

Auf diese Weise wurden mehrere Messungen bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen von trans-Stilben durchgeführt ($4 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-6}$ Mol l^{-1}).
Statt der Konzentrationen b_o wurden die wesentlich genauer zu bestimmenden Größen $(E_o - E_A)_\lambda$ als Variable verwendet. Die Anfangs- und Endextinktionen $E_{o,\lambda}$ und $E_{\infty,\lambda}$ aller vermessenen Lösungen liegen auf Konzentrationsgeraden (siehe Teil C II).

In jedem Fall hat also ein vollständiger Umsatz während der Phosphoreszenzmessung stattgefunden.

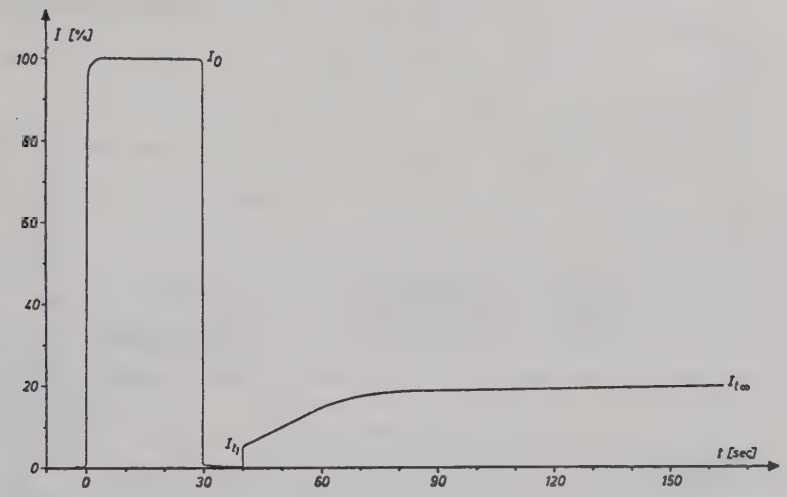


Abb. 49

Aus Abb. (49) geht hervor, daß die Phosphoreszenzintensität einer $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ molaren Biacetyllösung, der $4{,}3 \cdot 10^{-6}$ Mol l^{-1} trans-Stilben zugesetzt wurde, im Verlauf der Reaktion zunimmt, während die Intensität der reinen Biacetyllösung zeitlich konstant bleibt. Nach Gl. (131) ist dies ein direkter qualitativer Beweis dafür, daß das im Verlauf der Reaktion entstandene cis-Stilben ein schwächerer Triplettlöscher als trans-Stilben ist, also ist $k_7 < k_6$.

Die Abbildungen (50) und (51) zeigen die linearen "Stern-Volmer-Plots" der Phosphoreszenzlösung des Biacetyls durch trans-Stilben zu den Zeitpunkten t_1 und t_∞.
Man sieht, daß die Ergebnisse zweier unabhängiger Messungen mit unterschiedlichen Biacetylkonzentrationen (Abb. 51) sehr gut übereinstimmen.

Abb. 50

Diagramm zu Gl. (135)

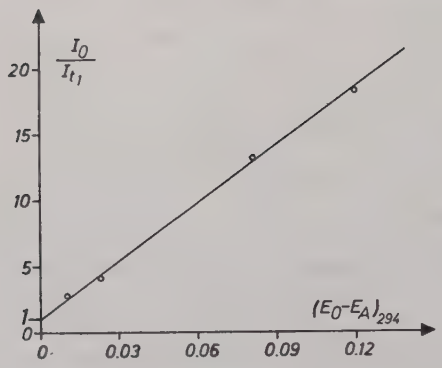
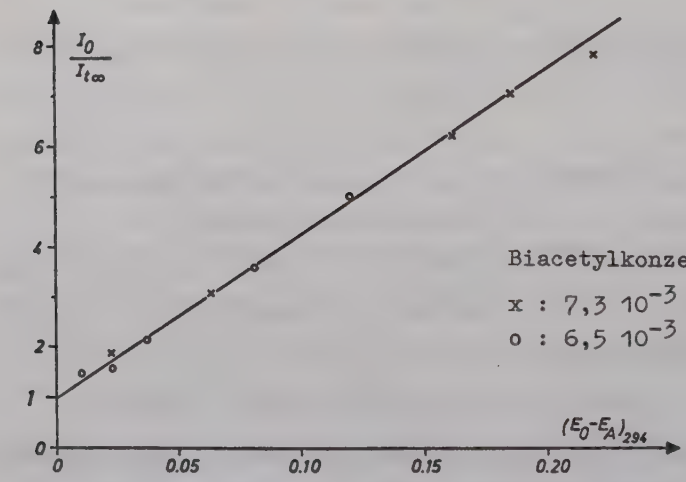


Abb. 51

Diagramm zu Gl. (138)



Biacetylkonzentration :

x : 7,3 10^{-3} Mol l^{-1}

o : 6,5 10^{-3} Mol l^{-1}

Aus der Steigung $m_1 = \frac{k_6 \tau_0}{\varepsilon_{B\,294}} = 146$ ergibt sich mit $\varepsilon_{B\ 294} = 27718\ l \cdot Mol^{-1}$ und $\tau_0 = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ sec [48] die bimolekulare Energieübertragungskonstante $k_6 = 2{,}0 \cdot 10^{10}\ l\ Mol^{-1}\ sec^{-1}$. Die nach der Debyeschen Gleichung (1) berechnete Konstante für den Fall einer diffusionskontrollierten Energieübertragung hat nach [48]

für Acetonitril den Zahlenwert $k = 1{,}9 \cdot 10^{10}$ l $Mol^{-1} sec^{-1}$.

Mit Hilfe des Quotienten

$$\frac{m_1}{m_\infty} = \frac{\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right)}{\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + \frac{k_7}{k_6}\right)} \qquad (139)$$

läßt sich bei bekanntem $\frac{b_\infty}{c_\infty}$ (Teil C II b) das Verhältnis der Konstanten der Energieübertragung auf trans- und cis-Stilben berechnen. Man erhält:

$$\frac{k_6}{k_7} = 6{,}86$$

Durch Division von (138) mit (135) gelangt man zu der Beziehung:

$$\frac{I_{t_1}}{I_{t_\infty}} = 1 + \frac{k_6 b_o \tau_o \left(\frac{k_7}{k_6} + \frac{b_\infty}{c_\infty}\right) \Big/ \left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right)}{1 + k_6 b_o \tau_o} \qquad (140)$$

Durch Umformen erhält man:

$$\frac{I_{t_1}}{I_{t_\infty}} = 1 + \frac{\left(\frac{k_7}{k_6} - 1\right) \Big/ \left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right)}{1 + \frac{1}{b_o} \cdot \frac{1}{k_6 \tau_o}} \qquad (141)$$

In Teil III b wird die zeitliche Änderung der reduzierten Konzentration mit den Konstanten K_1, K_2 und K_3 beschrieben. Durch Vergleich von (141) mit (107) erhält man den Zusammenhang:

$$\frac{I_{t_1}}{I_{t_\infty}} - 1 = K_3 \qquad (142)$$

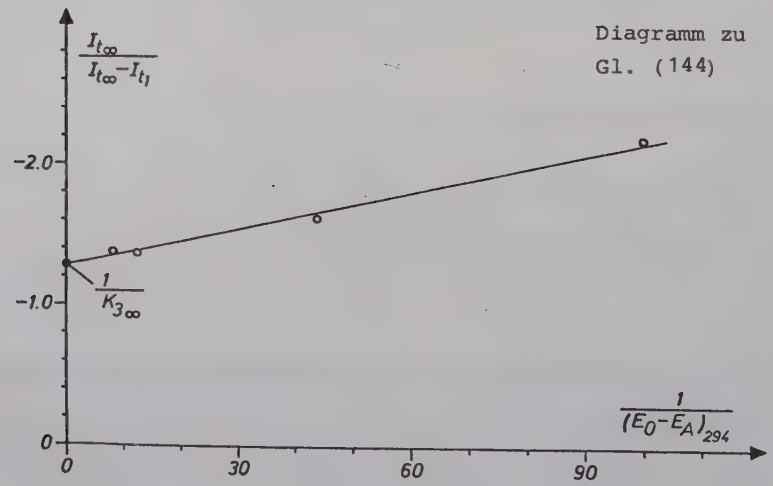
oder $$\frac{I_{t\infty}}{I_{t_1} - I_{t\infty}} = \frac{1}{K_3} = \frac{\left(1 + \frac{b_\infty}{c_\infty}\right)}{\left(\frac{k_7}{k_6} - 1\right)} \cdot \left(1 + \frac{1}{\tau_o k_6 b_o}\right) \quad (143)$$

Mit $\lim_{b_o \to \infty} K_3 = \frac{\left(1 + \frac{b_\infty}{c_\infty}\right)}{\left(\frac{k_7}{k_6} - 1\right)}$ und $b_o = \frac{(E_o - E_A)_\lambda}{\varepsilon_{B\lambda}}$ erhält man

$$\frac{I_{t\infty}}{I_{t_1} - I_{t\infty}} = \frac{1}{K_{3\infty}} \left(1 + \frac{1}{\frac{k_6 \tau_o}{\varepsilon_{B\lambda}} \cdot (E_o - E_A)_\lambda}\right) \quad (144)$$

Abb. 52

Diagramm zu Gl. (144)



In Abb. (52) wird diese lineare Abhängigkeit von der reziproken Konzentration bestätigt.

Steigung und Ordinatenabschnitt der Geraden liefern die Werte: $K_3 = -0{,}781$ und $\gamma_0 \cdot k_6/\varepsilon_{B_{294}} = 149$.

Mit $\left(\frac{b_\infty}{c_\infty} + 1\right) = 1{,}101$ ist $\frac{k_6}{k_7} = 7{,}14$.

Gleichung (144) läßt sich umformen zu

$$\frac{I_{t\,\infty}}{I_{t\infty} - I_{t_1}} \cdot \left(E_0 - E_A\right)_\lambda = \frac{\left(E_0 - E_A\right)_\lambda}{K_{3\infty}} + \frac{1}{K_3} \cdot \frac{1}{k_6 \gamma_0/\varepsilon_{B_\lambda}} \qquad (145)$$

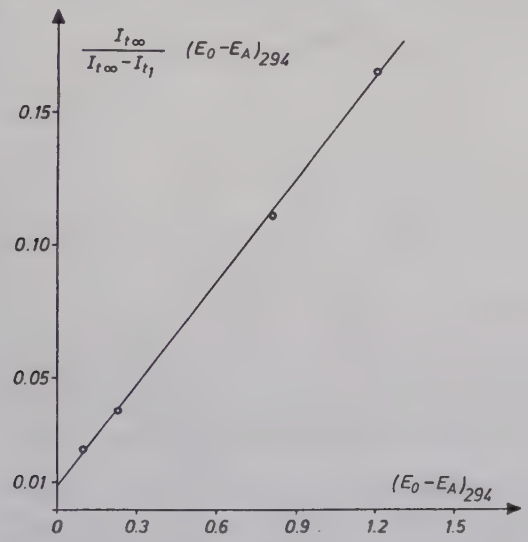


Abb. 53
Diagramm zu Gl. (145)

Die Auswertung nach dieser Beziehung (Abb. (53) liefert

$$K_3 = -0{,}775 \quad \text{und} \quad \gamma_0 k_6/\varepsilon_{B_{294}} = 143, \quad \frac{k_6}{k_7} = 6{,}82.$$

Aus Gl. (144) geht hervor, daß sich die Konzentrationsabhängigkeit von K_3 nur im Bereich sehr kleiner Konzentrationen (10^{-7} - 10^{-6} Mol l^{-1}), wie es bei Messungen der Phosphoreszenzlöschung der Fall ist, bemerkbar macht.

Bei Absorptionsmessungen dagegen (10^{-5} - 10^{-4} molar) überdecken die experimentell und numerisch bedingten Fehler die äußert geringe Konzentrationsabhängigkeit ($1/\tau_o k_6 b_o \approx o$). Der entsprechende Mittelwert $\bar{K}_{3\infty}$ beträgt in diesem Fall -0,776.

Geht man von reinem cis-Stilben aus, ergibt sich aus (145) die analoge Beziehung:

$$\frac{I_o}{I_{t_1}} = 1 + k_7 \tau_o c_o \quad (146)$$

$$\frac{I_o}{I_{t_1}} = 1 + k_7 \tau_o (E_o - E_A)_\lambda / \varepsilon_\lambda \quad (147)$$

$$\frac{I_o}{I_{t_1}} = m_{cis} (E_o - E_A)_\lambda \quad (147\,a)$$

$$\frac{I_o}{I_{t_\infty}} = 1 + k_6 b_\infty \left(1 + \frac{k_7}{k_6} \frac{c_\infty}{b_\infty} \right) \quad (148)$$

Mit $b_\infty = \dfrac{c_o}{\left(\dfrac{c_\infty}{b_\infty} + 1 \right)}$ folgt

$$\frac{I_o}{I_{t_\infty}} = 1 + \left[\left(\frac{k_6}{k_7} - 1 \right) \Big/ \left(\frac{c_\infty}{b_\infty} + 1 \right) \right] \cdot \frac{1}{1/k_7 \tau_o c_o + 1} \quad (149)$$

In diesem Fall ist die zeitliche Änderung der Phosphoreszenzintensität viel geringer, da der gesamte Reaktionsumsatz sehr klein ist ($\frac{c_\infty}{b_\infty} \approx 10$) und die Energieübertragung auf cis-Stilben langsamer verläuft.

Bei der Untersuchung der Phosphoreszenzlöschung durch cis-Stilben war es daher nicht erforderlich, die zeitliche Änderung zu verfolgen.

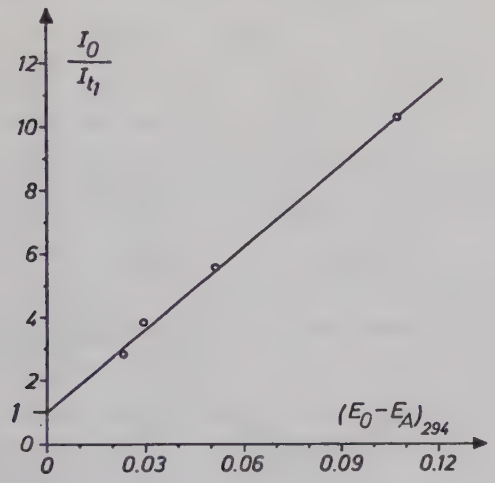


Abb. 54

Stern-Volmer-Plot der Phosphoreszenzlöschung des Biacetyls durch cis-Stilben

Wie die Abb. (54) zeigt, verläuft der Stern-Volmer-Plot auch hier linear und geht durch den Ordinatenabschnitt 1. Aus den Quotienten der Steigungen der Stern-Volmer-Plots für trans- und cis-Stilben läßt sich mit $m_1 = m_t$ das Konstantenverhältnis $\frac{k_6}{k_7}$ ebenfalls berechnen:

$$\frac{m_t}{m_c} = \frac{k_7}{k_6} \frac{\varepsilon_{\theta\lambda}}{\varepsilon_{c\lambda}} \quad (150)$$

Man erhält den Zahlenwert $\frac{k_6}{k_7} = 6{,}48$.

Tabelle 23

Auswertungsverfahren	$K_{3\infty}$	$\left(\frac{k_7}{k_6} - 1\right)$	$\frac{k_6}{k_7}$	$\frac{k_6 \tau_o}{\varepsilon_{B294}}$	$\frac{k_7 \tau_o}{\varepsilon_{c294}}$
$\frac{m_t}{m_c}$ Gl. (150)		-0,846	6,48	146	87,0
$\frac{m_1}{m_\infty}$ Gl. (139)		-0,854	6,86		
Gl. (144) $\frac{I_{t\infty}}{I_{t\infty} - I_{t_1}} = f\left(\frac{1}{(E_o - E_A)}\right)$	-0,781	-0,860	7,14	149	
Gl. (145) $\frac{I_{t\infty}(E_o - E_A)}{I_{t\infty} - I_{t_1}} = f(E_o - E_A)$	-0,775	-0,853	6,82	143	
Mittelwerte aus Absorptionsmessungen	-0,776	-0,855	6,90	100	

In Tabelle 23 werden die aus den Phosphoreszenzlöschversuchen nach verschiedenen Auswertungsverfahren erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt und mit den Mittelwerten der kinetischen Analyse der Absorptionsmessungen (Teil C II 2) verglichen.

Bei der Berechnung von $\frac{k_6}{k_7}$ tritt häufig der Ausdruck $\left(\frac{k_7}{k_6} - 1\right)$ als Differenz nahezu gleich großer Zahlen auf. Es ist daher sinnvoll, diesen Ausdruck anstelle von $\frac{k_6}{k_7}$ als Maß für die Konsistenz der verschiedenen Auswertungsergebnisse zu verwenden.

IV. Diskussion der Ergebnisse

1. Biacetyl-Stilben

Bei der durch Biacetyl sensibilisierten Isomerisierung des Stilbens in Acetonitril findet man die Quantenausbeuten $\phi^B = 0{,}57$ und $\phi^C = 0{,}37$, das Verhältnis der bimolekularen Energieübertragungskonstanten $\frac{k_6}{k_7} = 6{,}90$ und die Zusammensetzung des photostationären Gleichgewichtes $\frac{b_\infty}{c_\infty} = 0{,}101$ (92,5% cis-Stilben).

Unter der Annahme, daß bei der Energieübertragung zwischen Donor und Akzeptor keine Komplikationen durch zusätzliche Reaktionsschritte (Energiedissipation, Reversibilität) auftreten (Mechanismus Ia), läßt sich das Zerfallsverhältnis der gemeinsamen Stilbentriplettstufe T ermitteln:

$$\frac{k_8}{k_9} = \frac{b_\infty}{c_\infty} \cdot \frac{k_6}{k_7} \qquad (37)$$

Man erhält $\frac{k_8}{k_9} = 0{,}697$ bzw. $\frac{k_8}{k_8 + k_9} = 0{,}411$.

Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen überein [1]. (Nach [63] ist das Zerfallsverhältnis $\frac{k_8}{k_9}$ des unsubstituierten Stilbens unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels.)

Die Intersystemcrossing-Ausbeute des Biacetyls läßt sich nach (28), (93) und (109) aus den kinetischen Konstanten $\frac{z_2}{z_3}$ und K_3 berechnen:

$$\phi_{isc} = \left(\frac{z_2}{z_3}\right)_\lambda K_{3\infty} \left(\frac{k_8}{k_9} + 1\right) \frac{1}{I_A q_\lambda} \qquad (150)$$

Mit den entsprechenden Zahlenwerten aus C II 2. erhält man $\phi_{isc} = 0{,}961$.
Mit der Beziehung $\phi^B = \phi_{isc} \cdot \left(\frac{k_9}{k_8 + k_9}\right)$ findet man

$$\phi_{isc} = 0{,}966.$$

Aus der Summe der Quantenausbeuten $\phi^B + \phi^C = \phi_{isc}$ erhält man $\phi_{isc} = 0{,}936$.
(Berücksichtigt man die Fehlerbreite bei der Bestimmung von ϕ^C und ϕ^B, so stimmen die Werte gut überein.)
Nach [53] beträgt die Intersystemcrossing-Ausbeute des Biacetyls in Cyclohexan und Benzol 0,99. Der im Vergleich dazu etwas niedrigere Wert von 0,96 in Acetonitril kann durch die Polarität des Lösungsmittels erklärt werden [53].

2. Fluorenon-Stilben

Bei der Sensibilisierung mit Fluorenon findet man die Zusammensetzung des photostationären Gleichgewichtes $\frac{b_\infty}{c_\infty} = 0{,}143$ (87,5% cis-Stilben), die Quantenausbeuten $\phi^B = 0{,}22$ und $\phi^C = 0{,}18$ sowie das Anregungsverhältnis $\frac{k_6}{k_7} = 5{,}74$.
(Bei kurzzeitspektroskopischen Untersuchungen der Energieübertragung von Fluorenon auf Stilben in Benzol wurde das Anregungsverhältnis $\frac{k_6}{k_7} \approx 4$ gefunden [12].)

Ermittelt man das Zerfallsverhältnis des Stilbens in analoger Weise nach Gl. (37), erhält man einen deutlich größeren Wert (0,820) als bei der entsprechenden Reaktion mit Biacetyl (0,69
Da die Größe $\frac{k_8}{k_9}$ aber unabhängig von der Natur des Sensibilisators ist, können die einfachen mechanistischen Vorstellungen die bei der Sensibilisierung mit Biacetyl gültig sind, hier

nicht zutreffen. Die Beziehung (37) gilt nur, wenn jede Begegnung zwischen dem Donor und dem Akzeptor zu einer vollständigen Energieübertragung führt (Mechanismus I). Eine reversible Energieübertragung auf den Sensibilisator kann ausgeschlossen werden, da keine Abhängigkeit des photostationären Gleichgewichts und der Reaktionskonstanten von der Fluorenonkonzentration vorliegt (siehe C II 1.b)).

Es ist denkbar, daß die Fluorenontripletts durch Prozesse gelöscht werden, bei denen neben der Übertragung der Triplettenergie auch eine Energiedissipation stattfindet (Mech. III). Bei dem planaren trans-Stilben wird die Bildung eines π-Komplexes mit dem angeregten Fluorenon begünstigt, da die Anregungsenergien beider Partner sehr nahe beieinander liegen (50 bzw. 53 kcal/Mol [24]). Bei cis-Stilben dagegen kann man annehmen, daß es mit den Fluorenontripletts nur zu einer Stoßwechselwirkung kommt. Dabei können folgende Reaktionsschritte ablaufen:

$A'' + B$	$\xrightarrow{k_6}$	E	Exciplexbildung
E	$\xrightarrow{k_{15}}$	$T + A$	Energietransfer
E	$\xrightarrow{k_{16}}$	$B + A$	Energiedissipation
$A'' + C$	$\xrightarrow{k_7}$	$A + T$	Energieübertragung durch Stoßwechselwirkung

Für diesen Fall gelten nach (69) die Beziehungen:

$$\frac{b_\infty}{c_\infty}\cdot\frac{k_6}{k_7} = \frac{k_8}{k_9}\cdot\left(1 + \frac{k_{16}}{k_{15}}\right)$$

und $$\phi_{isc} = \left(\frac{z_2}{z_3}\right)_\lambda K_{3\infty}\left(\frac{k_8}{k_9} + 1\right)\left(1 + \frac{k_{16}}{k_{15}}\right)\frac{1}{I_{A^q}{}_\lambda} \qquad (151)$$

Nach (151) findet man mit den entsprechenden Zahlenwerten aus Teil C II 1 die Intersystemcrossing-Ausbeute

$$\phi_{isc} = 0,43 \ .$$

Aus der Quantenausbeute $\phi^B = 0,22$ erhält man nach (67) den Wert $\phi_{isc} = 0,44$.

Wie erwartet [24], ist die Intersystemcrossing-Ausbeute in dem stark polaren Acetonitril wesentlich kleiner als in unpolaren Lösungsmitteln (Tabelle 24).

Tabelle 24

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	ϕ_{isc}	ϕ^B
Cyclohexan [a]	2,02	1,03	0,47
Benzol [a]	2,27	0,93	0,43
Aceton [a]	20,5	0,77	0,37
Acetonitril [b]	37,5	0,44	0,22

[a] Lit.[24], [b] diese Arbeit

Dieser Befund steht im Einklang mit früheren spektroskopischen und photochemischen Untersuchungen, die besagen, daß bei Fluorenon der Übergang vom niedrigsten angeregten Singulettzustand in den Triplettzustand mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels erschwert wird [37] (siehe C I 1.1.

V. Anhang

Die Reaktion des Systems Biacetyl Stilben in Gegenwart von Sauerstoff

Die Untersuchungen der durch Biacetyl sensibilisierten Isomerisierung des Stilbens zeigen, daß die Triplettenergie des angeregten Sensibilisators nahezu vollständig auf das Substrat übertragen wird, da die bimolekularen Energieübertragungsprozesse die monomolekularen Zerfallsschritte in den Grundzustand bei weitem überwiegen. Dies hat zur Folge, daß die Quantenausbeuten und die Reaktionskonstante K_3 schon bei niedrigen Stilbeneinwaagen (10^{-5} molar) unabhängig von der Akzeptorkonzentration sind, da $1/\tau_o \ll k_6 b_o$ ist (siehe Gl. (33) und (113), Teil B).

Durch Sauerstoff findet eine zusätzliche Desaktivierung statt, die die Zahl der angeregten Moleküle und deren Lebensdauer vermindert. Bei der Begegnung mit einem Sauerstoffmolekül kann das angeregte Sensibilisatormolekül seine Energie in einem lockeren Stoßkomplex abgeben. Dabei kann auch Singulettsauerstoff entstehen:

$$A'' + {}^3O_2 \xrightarrow{k_x} A + {}^3O_2$$
$$A'' + {}^3O_2 \xrightarrow{k_y} A + {}^1O_2 \qquad k_q = k_x + k_y \qquad (152)$$

Aus theoretischen Überlegungen[55] folgt für die Löschkonstante: $k_q = \frac{k_d}{9}$, wobei k_d die Konstante einer diffusionskontrollierten Reaktion ist.

Bezieht man diese Reaktionsschritte in das Reaktionsschema I a (Teil B II) ein, erhält man analog zu (33)

$$\frac{1}{\varphi_o^B} = \frac{1}{\phi_{isc}}\left(\frac{k_8+k_9}{k_9} + \frac{k_8+k_9}{k_9} \cdot \frac{1/\tau_o + k_q c_{O_2}}{k_6 b_o}\right) \quad (153)$$

Diesen Überlegungen zufolge würde die Reaktion in Gegenwart von Sauerstoff zwar verlangsamt, der zeitliche Verlauf müßte sich aber mit derselben kinetischen Grundgleichung beschreiben lassen:

$$\dot{X} = \frac{A_K\ (X_\infty - X)}{B_K + C_K X} \quad (27)$$

Da der Wirkungsgrad der Energieübertragung durch diese zusätzliche Löschung herabgesetzt wird, erwartet man in diesem Fall eine deutlich meßbare Konzentrationsabhängigkeit bei der Quantenausbeute . (Siehe Gl. (153)). (In luftgesättigtem Acetonitril ist $c_{O_2} \approx 10^{-3}$ Mol l^{-1}, mit $k_q \approx 10^9$ l/Mol s ist $k_q \cdot c_{O_2}/k_6 \approx 10^{-4}$ Mol l^{-1} im Vergleich zu $1/\tau_o \cdot k_6 \approx 3 \cdot 10^{-7}$ Mol l^{-1}

Um nachzuprüfen, ob diese mechanistischen Vorstellungen zutreffen, oder ob unter dem Einfluß von Sauerstoff andere Reaktionen zwischen Biacetyl und Stilben ablaufen, wurden mehrere Messungen in Abhängigkeit von der Substratkonzentration unter denselben experimentellen Bedingungen wie bei den analogen Untersuchungen unter Sauerstoffausschluß durchgeführt. Damit die Reaktionen trotz der Triplettlöschung des Sauerstoffs in einem dazu vergleichbaren Zeitraum ablaufen

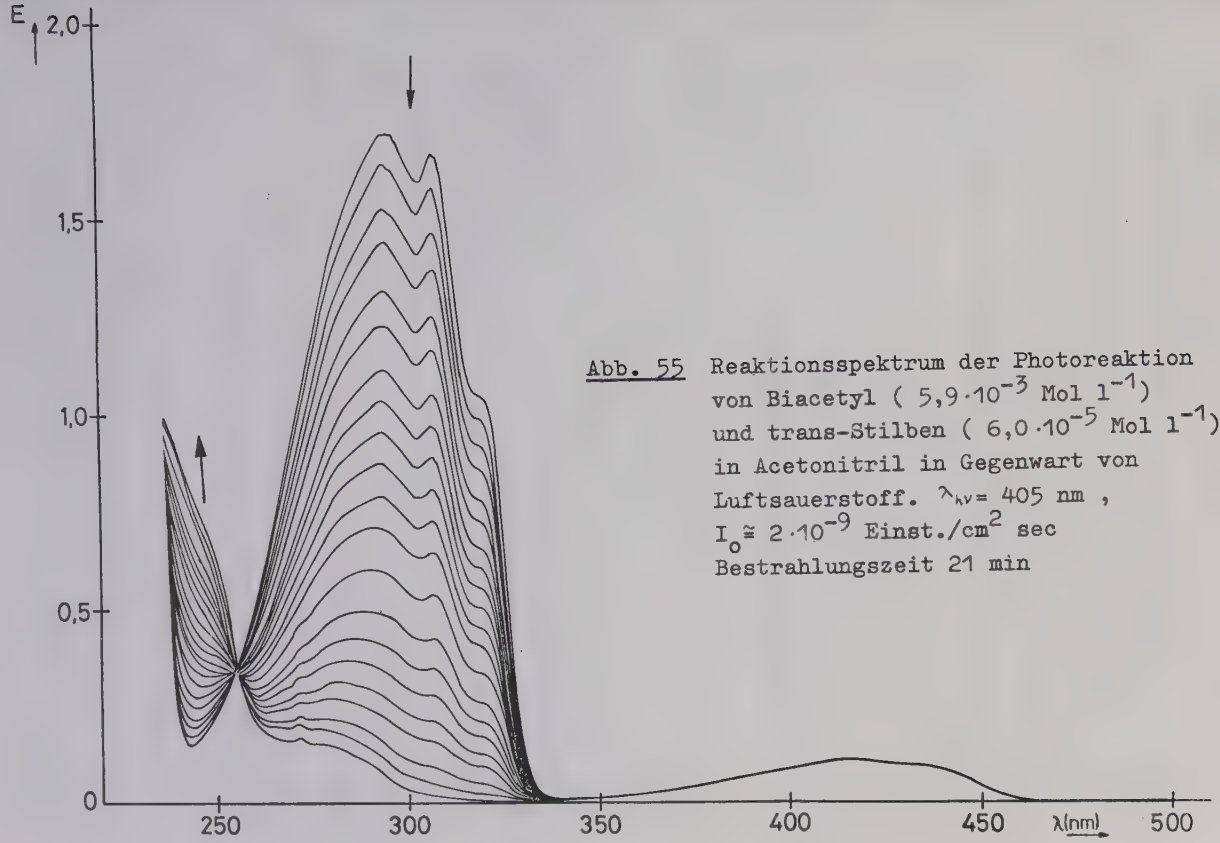


Abb. 55 Reaktionsspektrum der Photoreaktion von Biacetyl ($5{,}9 \cdot 10^{-3}$ Mol l^{-1}) und trans-Stilben ($6{,}0 \cdot 10^{-5}$ Mol l^{-1}) in Acetonitril in Gegenwart von Luftsauerstoff. $\lambda_{h\nu} = 405$ nm , $I_o \cong 2 \cdot 10^{-9}$ Einst./cm^2 sec Bestrahlungszeit 21 min

konnten, mußte die Biacetylkonzentration erhöht werden ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol l^{-1}). Wie Blindversuche mit der reinen Sensibilisatorlösung zeigen, treten bei dieser Konzentration noch keine Komplikationen durch Nebenreaktionen des Biacetyls auf. Um sicherzustellen, daß alle Proben dieselbe definierte Sauerstoffmenge enthielten, wurden fest verschließbare Küvetten (Experimenteller Anhang) verwendet.

1. Reaktionsspektren

a) Die Reaktion von trans-Stilben

Abb. (55) zeigt das Reaktionsspektrum, das man beim Bestrahlen einer luftgesättigten Lösung von Biacetyl und trans-Stilben in Acetonitril erhält. Auf den ersten Blick könnte man annehmen, daß hier auch eine cis-trans-Isomerisierung stattgefunden hat. Die Absorption des Endproduktes unterscheidet sich aber charakteristisch von der des photostationären Gemisches aus cis- und trans-Stilben, das bei Abwesenheit von Sauerstoff entsteht. Die Spektren gehen durch einen isosbestischen Punkt bei 255 nm, während der Isosbest der entsprechenden Reaktion unter Sauerstoffausschluß bei 262 nm liegt (siehe Abb. (13)).

Die Annahme, daß es sich hier um eine ganz andere Reaktion handelt, wird auch durch die Auswertung einer Meßreihe, bei der die trans-Stilbenkonzentration variiert wurde, bestätigt.

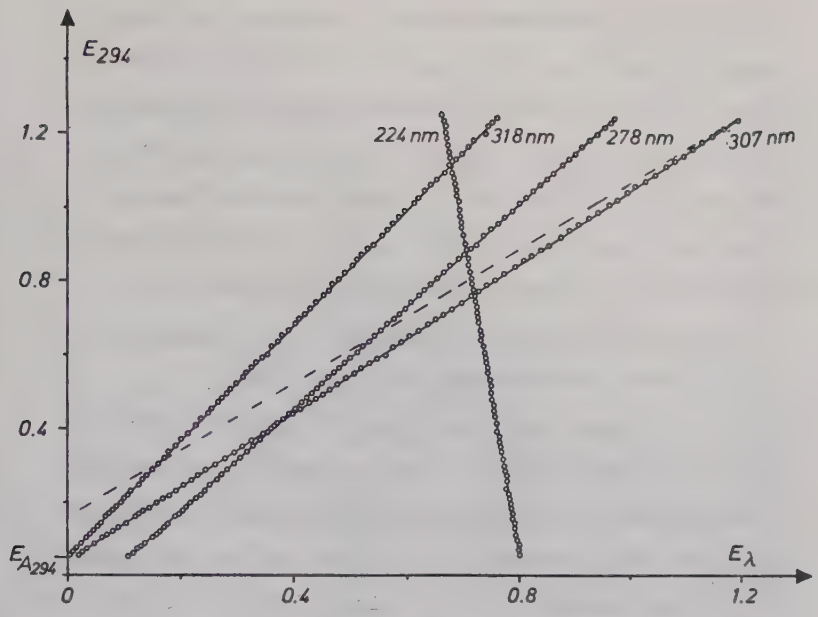


Abb. 56 E-Diagramm der Photoreaktion von Biacetyl und trans-Stilben in Gegenwart von Luftsauerstoff. $\lambda_{h\nu}$ = 405 nm. Zum Vergleich ist die Steigung des E-Diagramms(294/307) der entsprechenden Reaktion unter Ausschluß von Sauerstoff gestrichelt eingezeichnet. (Vergl. Abb.(14), S. 59).

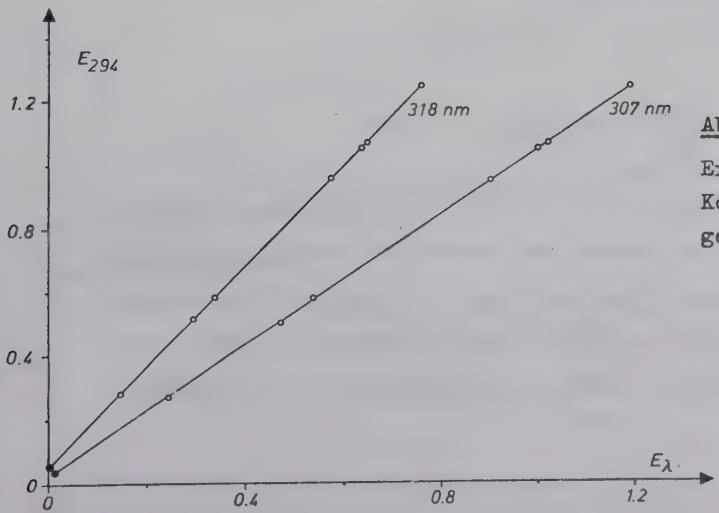


Abb. 57

Extinktions-Konzentrations-geraden

Die Extinktionsdiagramme haben in allen Fällen denselben, in Abb. (56) dargestellten linearen Verlauf: Die Extinktionen aller untersuchten Proben im Spektralbereich 320 bis 278 nm nehmen immer bis zu demselben Endwert E_A ab, der durch die Absorption des Sensibilisators zustande kommt. Somit liegen die Anfangs- und Endpunkte der jeweiligen Extinktionsdiagramme bei Kombination langwelliger Extinktion auf derselben Extinktions-Konzentrationsgeraden. (Abb. (57)).
Würde die gleiche Reaktion wie in der sauerstofffreien Lösung ablaufen, müßten die Steigungen $\frac{q_{\lambda_1}}{q_{\lambda_2}}$ der Extinktionsdiagramme mit denen der Reaktion unter Sauerstoffausschluß übereinstimmen, da sie ein Maß für die Summe der Extinktionskoeffizienten aller Stoffe sind, die sich im Verlauf der Reaktion verändern ($q = l \cdot \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \nu_i$).
Wie man in Abb. (56) sieht, ist dies nicht der Fall. Das trans-Stilben verschwindet vollständig und geht in eine Verbindung über, die im langwelligen Spektralbereich überhaupt nicht absorbiert.

b) Die Reaktion von cis-Stilben

Während die Absorption einer Lösung von cis-Stilben und Biacetyl im Bereich der A-Bande des Stilbens bei der Bestrahlung unter Ausschluß von Sauerstoff bis zum Erreichen des photostationären Zustandes zunimmt, beobachtet man in Gegenwart von Sauerstoff ein entgegen-

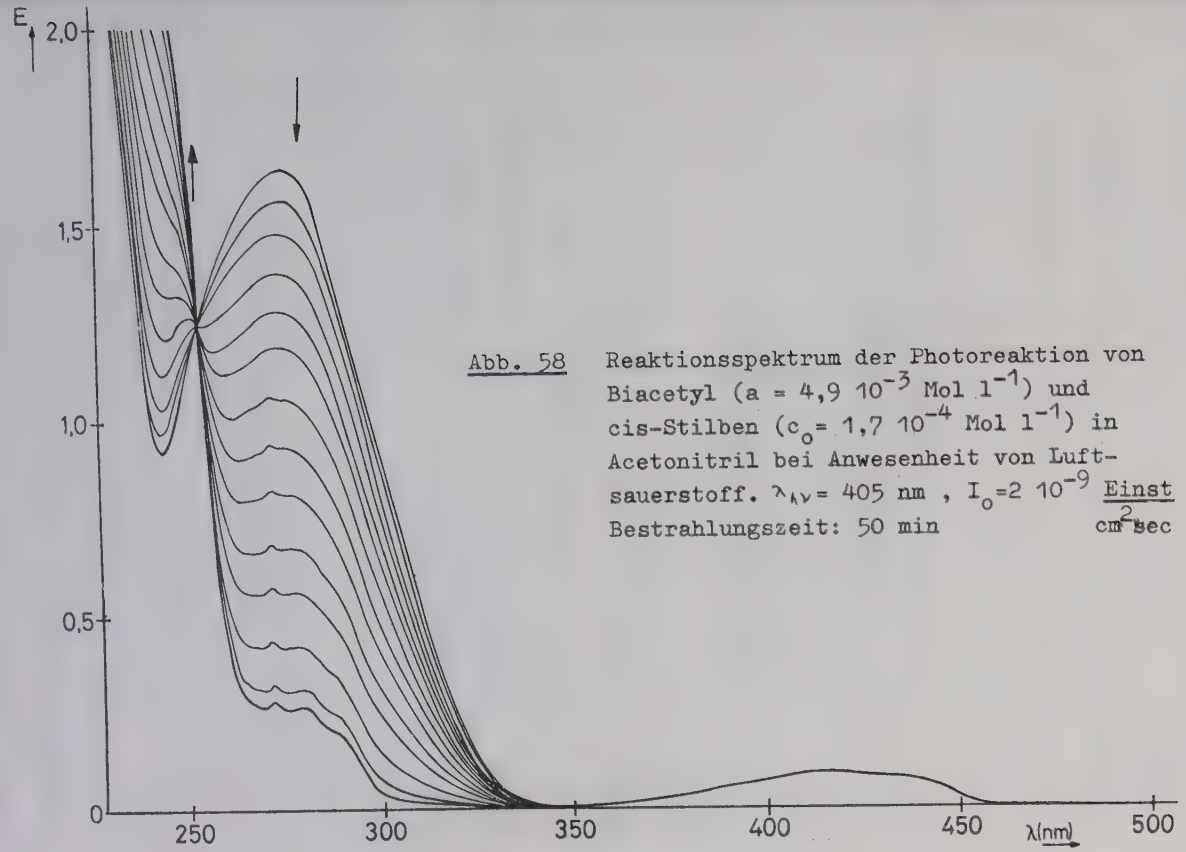
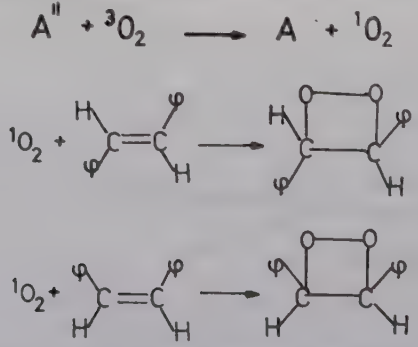


Abb. 58 Reaktionsspektrum der Photoreaktion von Biacetyl ($a = 4{,}9\ 10^{-3}$ Mol l^{-1}) und cis-Stilben ($c_o = 1{,}7\ 10^{-4}$ Mol l^{-1}) in Acetonitril bei Anwesenheit von Luftsauerstoff. $\lambda_{h\nu} = 405$ nm , $I_o = 2\ 10^{-9}$ $\frac{\text{Einst}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$
Bestrahlungszeit: 50 min

gesetztes Verhalten (Abb.58):
Wie bei der analogen Reaktion mit trans-Stilben entsteht eine Verbindung, die im langwelligen Bereich überhaupt nicht absorbiert. Die Endspektren dieser beiden Reaktionen gleichen sich; insbesondere weisen beide eine charakteristische Strukturierung bei 272 nm auf. Mit großer Wahrscheinlichkeit entsteht also aus trans- und cis-Stilben in Gegenwart von Sauerstoff dasselbe oder ein sehr ähnliches Produkt.

2. Überlegungen zum Mechanismus

Es ist möglich, daß die Triplettenergie des Sensibilisators zum größten Teil auf den Sauerstoff übertragen wird, da dieser im großen Überschuß (ca. 100-fach) vorliegt. Der dabei entstandene Singulettsauerstoff kann sich in einer [2 + 2] Cycloaddition an die zentrale Doppelbindung des Stilbens anlagern und ein Dioxethan bilden[55]:



In diesen Molekülen ist die Konjugation der beiden Phenylringe unterbrochen. Damit könnte auch das Fehlen einer

langwelligen Absorptionsbande im Spektrum der Reaktionsprodukte erklärt werden.

Der Mechanismus, der mit den spektroskopischen Ergebnissen im Einklang steht, lautet (A = Triplettdonor, B = trans-Stilben oder cis-Stilben, C = Sauerstoff, D = Singulettsauerstoff, P = Produkt) [56]:

		A	A'	A"	B	C	D	P	x
A $\xrightarrow{h\nu}$ A'	x_1	-1	1						I_A
A' ⟶ A	x_2	1	-1						k_2a'
A' ⟶ A + $h\nu'$	x_3	1	-1						k_3a'
A' ⟶ A"	x_4		-1	1					k_4a'
A" ⟶ A	x_5	1		-1					$k_5a"$
A" ⟶ A + $h\nu"$	x_{5a}	1		-1					$k_5^*a"$
A" + C ⟶ A + C	x_6	1		-1		±1			$k_6a"c$
A" + C ⟶ A + D	x_7	1		-1		-1	1		$k_7a"c$
D ⟶ C	x_8					1	-1		k_8d
B + D ⟶ P	x_9				-1		-1	1	k_9bd

Hieraus erhält man die Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$\dot{b} = -\dot{p} = -k_9bd$$

$$\dot{d} = k_7a"c - k_8d - k_9bd$$

$$\dot{a}' = I_A - (k_2 + k_3 + k_4)a'$$

$$\dot{a}" = k_4a' - k_6a"c - k_7a"c - (k_5 + k_5^*)a"$$

Wendet man auf die angeregten Zustände A', A" und D die Bodensteinhypothese des stationären Gleichgewichtes an,

setzt man also die zeitlichen Änderungen dieser Zwischenstufen = 0, erhält man folgende Beziehungen:

$$a' = I_A/(k_2 + k_3 + k_4)$$

$$a'' = k_4 a'/((k_6 + k_7)c + (k_5 + k_5^*))$$

$$= I_A \, \phi_{isc}/((k_6 + k_7)c + (k_5 + k_5^*))$$

$$d = k_7 a'' c/(k_8 + k_9 b)$$

Damit wird $\dot{b} = \dfrac{I_A \, \phi_{isc} \, k_7 c \, k_9 b}{(k_8+k_9 b)\,((k_6+k_7)c+(k_5+k_5^*))}$ (154)

Für die Quantenausbeute folgt mit den Definitionen

$$\varphi = \frac{\dot{X}}{I_A} \text{ und } 1/\tau_o = k_5 + k_5^*$$

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{1}{\phi_{isc}} \cdot \left(\frac{k_6}{k_7} + 1 + \frac{1}{\tau_o k_7 c} \right) \cdot \left(1 + \frac{k_8}{k_9 b} \right) \quad (155)$$

3. Kinetische Auswertung der Konzentrationsreihe

Betrachtet man den langwelligen Teil des Reaktionsspektrums, in dem das Reaktionsprodukt P noch nicht absorbiert, erhält man für die Extinktion:

$$E_\lambda = E_{A_\lambda} + \varepsilon_{B_\lambda} b \quad \text{und} \quad \frac{\dot{E}_\lambda}{\varepsilon_{B_\lambda}} = \dot{b} \quad (156)$$

Aus Gleichung (154) und (155) folgt dann:

$$\frac{1}{\dot{E}_{o_\lambda}} = \frac{1}{\phi_{isc} \, I_A \, \varepsilon_{B\lambda}} \cdot \left(\frac{k_6}{k_7} + 1 + \frac{1}{\tau_o k_7 c} \right) \cdot \left(1 + \frac{k_8}{k_9} \, \frac{\varepsilon_{B\lambda}}{(E_o - E_A)_\lambda} \right) \quad (157)$$

Trägt man die reziproken Anfangssteigungen der E-t-Kurven aus der Meßreihe mit variabler Ausgangskonzentration von trans-Stilben gegen $1/(E_o - E_A)$ auf, beobachtet man den von Gl. (156) geforderten linearen Zusammenhang (Abb.59).

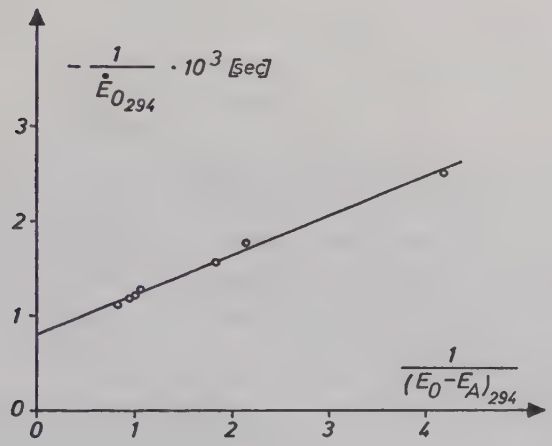


Abb. 59

Diagramm zu Gl. (156), Bestrahlung von Biacetyl und t-Stilben in Acetonitril in Gegenwart von Sauerstoff, $\lambda_{h\nu}$ = 405 nm, $I_A = 1{,}38 \cdot 10^{-7}$ Einst./l sec.

Da die Intersystemcrossingausbeute des Biacetyls bekannt ist (ϕ_{isc} = 0,96, siehe S.99), kann man aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung dieser Geraden Aussagen über das Konstantenverhältnis der Teilreaktionen machen:

$$\frac{k_6}{k_7} + 1 + \frac{1}{\tau_o k_7 c} = 2{,}42 \quad , \quad \frac{k_8}{k_9} = 1{,}9 \cdot 10^{-5} \text{ Mol } l^{-1}$$

Mit $k_q = k_6 + k_7 \approx 10^9 \text{ l Mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$, $\tau_o \approx 2 \cdot 10^{-4}\text{sec}$ [48]

und $c_{O_2} \approx 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ läßt sich schließlich die Größe der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von Singulett-sauerstoff abschätzen:

$$k_7 \cong 4 \cdot 10^8 \text{ l Mol}^{-1}\text{sec}^{-1}.$$

D EXPERIMENTELLES

I. Substanzen und Lösungsmittel

trans-Stilben (Baker ULTREX, F.P. 124,3°C)

cis-Stilben (Aldrich)

Biacetyl (EGA Chemie) K.P. 88°C wurde im Vakuum destilliert und bei - 35°C im Dunkeln aufbewahrt.

Fluorenon (GFT-Aromaten) wurde zweimal aus Methanol, einmal aus n-Hexan umkristallisiert und zweimal im Vakuum sublimiert, F.P. 84,2°C.

Acetonitril UVASOL (Merck Nr. 16) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

II. Vorbereitung der Proben

In je 20 ml der Stammlösung, die den Sensibilisator enthielt, wurden die jeweiligen Mengen einer konzentrierten Lösung von trans- oder cis-Stilben mit einer Konstriktionspipette zugegeben. Der Volumenfehler blieb dabei unter 0,5%. 3 ml dieser Meßlösungen wurden mittels einer Glasspritze mit langer Stahlkanüle in 1 cm-Viersichtquarzküvetten (Suprasil, Firma Hellma) eingefüllt. Die durch die Flüchtigkeit des Lösungsmittel bedingten Konzentrationsfehler konnten auf diese Weise vermieden werden.

Zur Befreiung von Sauerstoff wurden die Lösungen 50 Minuten lang mit hochgereinigtem Dreiring-Stickstoff gespült

(Sauerstoffspuren wurden durch einen BTS-Katalysator und eine Oxysorbsäule +) entfernt). Die Küvetten wurden anschließend unter Schutzgasüberdruck durch einen Teflonhahn dicht verschlossen [57]. Alle Arbeitsschritte wurden bei Rotlicht vorgenommen.

III. Absorptionsmessungen

Die Spektren der Übersichtsreaktionen wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer Cary 118 C (Varian) aufgenommen.
Die kinetischen Untersuchungen wurden an einer kombinierten Meß- und Bestrahlungsanlage durchgeführt [58]. Hierbei können die Reaktionsspektren punktweise bei diskreten Wellenlängen mit dem Einstrahlphotometer PMQ II mit Doppelmonochromator MM 12 (Zeiss) nach jedem Bestrahlungsintervall vermessen werden. Die Extinktionen und Reaktionszeiten werden digital erfaßt und auf Lochstreifen gestanzt.
Als Strahlungsquelle diente eine hochstabilisierte Quecksilberhochdrucklampe ST 75 (Original Hanau). Die Anregungswellenlänge 405 nm wurde mit einem Interferenzfilter UV PIL (Schott u. Gen.) isoliert.
Die Lösungen wurden intensiv mit einem Magnetrührer durchmischt und auf 25,0 ± 0,2°C thermostatisiert.

+) Herrn Diplomchemiker A. Gaede danke ich für seine freundliche Hilfe bei der Herstellung und mehrmaligen Regenerierung der Oxysorbsäule.

IV. Lumineszenzmessungen

Die Untersuchungen der Phosphoreszenzlöschung wurden mit dem Zeiss-Photometer PMQ II, das mit dem Fluoreszenzansatz ZFM 4 ausgestattet war, vorgenommen. Bei dieser Anordnung ist es möglich, den Intensitätsstandard (in diesem Fall die reine Biacetyllösung) und die zu vermessende Lösung unmittelbar in den Meßstrahlengang zu bringen. Die Emissionsintensität bei der Anregungswellenlänge 405 nm wurde im Phosphoreszenzmaximum bei 518 nm erfaßt; die zeitliche Änderung konnte mit einem y-t-Schreiber registriert werden (siehe Abb. 49).
Die Lumineszenzspektren wurden mit dem Spektralphotometer DMR 21 (Zeiss) und dem Fluoreszenzansatz ZFM 4 aufgenommen.

V. Aktinometrie

Nach jeder kinetischen Messung wurde die Intensität des eingestrahlen Lichts mit dem Ferrioxalataktinometer nach Parker [59] bestimmt.
Diese Methode beruht auf der Photoreduktion $Fe^{3+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+}$.
Durch Bestrahlung einer Lösung von Kaliumtrisoxalatoferrat wird in verdünnter Schwefelsäure folgende Bruttoreaktion ausgelöst:

$$2\left[Fe(C_2O_4)_3\right]^{3-} \xrightarrow{h\nu} 2\,Fe^{2+} + 5\,C_2O_4^{2-} + CO_2$$

Für eine einfache und einheitliche Photoreaktion dieser Art gilt bei alleiniger und vollständiger Absorption des Ausgangsstoffes das Zeitgesetz [60]:

$$\Delta a = - \frac{10^3 \varphi I_o \cdot t}{l}$$

Dabei ist a die Konzentrationsänderung in Mol l^{-1}

I_o die Intensität des angestrahlten Lichtes in Einstein/cm^2 sec

φ die Quantenausbeute der Photoreaktion

l die Schichtdicke der Küvette in cm

t die Bestrahlungszeit in sec

Die entstandenen Fe(II)-Ionen werden durch Zugabe von (1,10) Phenanthrolin in einen stabilen Chelatkomplex übergeführt, dessen Absorption bei 510 nm ein direktes Maß für den Reaktionsumsatz ist:

$$E_{510} = (10^3 \cdot I_o \cdot \varphi \cdot \varepsilon_{510} \cdot V) \cdot t = m \cdot t$$

E_{510} ist die dekadische Extinktion des Phenanthrolinkomplexes bei 510 nm, ε_{510} ist der entsprechende Extinktionskoeffizient und V ist ein Faktor, bei dem die Verdünnung der bestrahlten Aktinometerlösung bei der Herstellung des Komplexes berücksichtigt wird.

Die Aktinometersubstanz wurde nach der Vorschrift von Parker [59] hergestellt. Zur Bestimmung der Lichtintensität bei 405 nm wurde eine $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung in 0,1 n H_2SO verwendet. Die Einzelheiten der Messung sind in Lit [61] beschrieben.

Um die Genauigkeit zu erhöhen, ist es sinnvoll, den Reaktionsumsatz bei verschiedenen Bestrahlungszeiten zu messen und I_o aus der Steigung der Ursprungsgeraden $E_{510} = m \cdot t$ zu berechnen.

Mit $\varphi_{405} = 1{,}14$ und $\varepsilon_{510} = 1{,}11 \cdot 10^4$ l Mol^{-1} erhält man die Bestimmungsgleichung

$$I_o = 7{,}90 \cdot 10^{-7} \frac{E}{t} \left| \text{Einstein/cm}^2 \text{ sec} \right|.$$

VI. Computerprogramme

Zur Auswertung der Messungen wurden folgende Programme in CDC-FORTRAN benützt:

DIGIMESS (Verfasser H.J. Niemann [32]). Hiermit werden die Daten vom Lochstreifen auf Datenkarten übertragen.

KINAL (Verfasser G. Gauglitz). Berechnet und zeichnet E-t, E-, ED- und EDQ-Diagramme. Es können beliebig viele Wellenlängenkombinationen angegeben werden. Das Format ist frei wählbar.

KINALYSE (Verfasser H.J. Niemann [32]). Programm zur kinetischen Analyse von Photo- und Dunkelreaktionen. Berechnet die Reaktionskonstanten aus den experimentellen E-t-Werten durch formale Integration und simuliert den Reaktionsverlauf.

FINTMM (Verfasser H. Lachmann). Variante des Programms FORMINT 2 [40]. Berechnet die Reaktionskonstanten durch formale Integration und lineare Ausgleichsrechnung und zeichnet die Auswertungsergebnisse.

E ZUSAMMENFASSUNG

Zur kinetischen Analyse von physikalisch sensibilisierten Photoreaktionen wurden neue Methoden erprobt, bei denen im Gegensatz zu den bisher üblichen Untersuchungen der gesamte zeitliche Reaktionsverlauf zur Auswertung herangezogen wird.

Die verschiedenen Verfahren wurden am Beispiel der durch Fluorenon und Biacetyl sensibilisierten Isomerisierung des Stilbens getestet:

Diese Reaktionen verlaufen in Acetonitril bei Ausschluß von Sauerstoff spektroskopisch einheitlich (s = 1). Im untersuchten spektralphotometrisch zugänglichen Konzentrationsbereich finden also keine störenden Nebenreaktionen statt.

Die kinetische Analyse nach verschiedenen Varianten der formalen Integration und durch die explizite Lösung der Extinktions-Zeit-Differentialgleichung bestätigt bei beiden Reaktionen den angenommenen Grundmechanismus einer physikalischen Sensibilisierung.

Durch Variation der Konzentrationen der Reaktionspartner und der Lichtintensität wurden die Quantenausbeuten der sensibilisierten cis-trans-Umlagerung des Stilbens sowie die Intersystem-crossing-Ausbeuten von Fluorenon und Biacetyl bestimmt.
Es wurde gezeigt, daß die Triplettenergie der Sensibilisatoren verschieden schnell auf die beiden Isomeren des Stilbens übertragen wird.

Dieses Ergebnis der spektralphotometrischen Untersuchungen konnte beim System Biacetyl-Stilben unmittelbar durch Phosphoreszenzmessungen bestätigt werden. Damit war es möglich, eine weitere unabhängige kinetische Methode zu entwickeln, die auf der Analyse der zeitlichen Änderung der Phosphoreszenzintensität des Triplettsensibilisators beruht.
Der Zahlenwert des nach diesem Verfahren ermittelten Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten der Energieübertragung stimmt mit dem Ergebnis der Extinktions-Zeit-Meßreihen völlig überein.

Beim System Biacetyl-Stilben findet in Gegenwart von Luftsauerstoff eine vollkommen andersartige Reaktion statt. Der Sauerstoff wirkt hier also nicht nur - wie bisher angenommen - als Triplettlöscher.

F LITERATURVERZEICHNIS

1) J. Saltiel et al., Org. Photochem. 3, 1 (1973)

2) G. S. Hammond et al., J. Amer. Chem. Soc. 86 3197 (1964)

3) A. A. Lamola, G. S. Hammond, J. Chem. Physics 43, 2129 (1965)

4) H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974, S. 166

5) S. Malkin, E. Fischer, J. Phys. Chem. 68, 1153 (1964)

6) H. Mauser, Z. Naturforsch. 19 a, 767 (1964)

7) H. Mauser, Z. Naturforsch. 23 b, 1021 (1968)

8) H. Mauser, Z. Naturforsch. 23 b, 1025 (1968)

9) l. c. 4), S. 132

10) K. Sandros, Acta Chem. Scand. 18 (1964), 2355

11) H. L. Bäckström, K. Sandros, Acta Chem. Scand. 16 (1962), 823

12) W. G. Herkstroeter, G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4777 (1966)

13) P. Borell, H. H. Greenwood, Proc. Roy. Soc. (London) A, 298, 453 (1967)

14) A. Bylina, Chem. Physics Letters, 1 509 (1968)

15) S. Yamauchi, T. Azumi, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2709 (1973)

16) A. Bylina, Z. R. Grabowski, Trans. Faraday Soc. 65, 458 (1969

17) J. Saltiel et al., Pure Appl. Chem. 41, 559 (1975)

18) l. c. 4), S. 23 u. S. 142

19) l. c. 4), S. 135

20) R. Verhagen, Diplomarbeit, Tübingen 1977

21) H. Lachmann, R. Verhagen, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem 358 268 (1977)

22) D. Valentine, G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 94 3449 (197

23) G. F. Vesley, B. A. Prichard, Mol. Photochem. 5 (3), 355, 197

24) R. A. Caldwell, R. P. Gajewski, J. Amer. Chem. Soc. 93, 532 (1971)

25) J. Brokken-Zijp, H. J. L. Bressens, Mol. Photochem. 7 (3), 359 (1976)

26) l. c. 4), S. 246

27) L. M. Stephenson, G. S. Hammond, Angew. Chem. 81, 279 (1969)

28) l. c. 4), S. 330

29) l. c. 4), S. 351

30) l. c. 4), S. 270

31) H. J. Niemann, H. Mauser, Z. Phys. Chem., N. F. 82, 295 (1972)

32) H. J. Niemann, Dissertation Tübingen,1972

33) l. c. 4) S. 352

34) R. Zwarich, A. Bree, J. Mol. Spectrosc., 52, 329 (1974)

35) K. Yoshihara, D. R. Kearns, J. Chem. Phys., 45, 1991 (1966)

36) B. M. Monroe, R. P. Groff, Tetrahedron Lett., 1973, 40, 3955

37) L. A. Singer, Tetrahedron Lett., 1969, 12, 923

38) J. Guttenplan, S. Cohen, Tetrahedron Lett., 1969, 26, 2125

39) A. Nakajima, Mol. Photochem. 7 (2), 251 (1976)

40) H. Lachmann, Dissertation Tübingen, 1973

41) J. W. Sidan, D. S. Mc Clure, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6461 (1955)

42) S. A. Groenberg, L. S. Forster, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4339 (1961)

43) G. Porter et al. , Chem. Soc. Farad. Trans. 69, 1462 (1973)

44) H. L. J. Bäckström, K. Sandros, Acta Chem. Scand.12 (1958), 823

45) H. L. J. Bäckström, K. Sandros, Acta Chem. Scand.14 (1960), 48

46) K. Sandros, Acta Chem. Scand. 23 (1969), 2815

47) K. Sandros, Acta Chem. Scand. 27 (1973), 3021

48) N. J. Turro, R. Engel, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7113 (1969)

49) G. Favaro, F. Masetti, U. Mazzucato, Z. Phys. Chem. N. F. 66, 206 (1969)

50) P. Bortolus, G. Favaro, U. Mazzucato, Mol. Photochem. 2 (4) 311 (1970)

51) G. Favaro, G. Bartocci, P. Bortolus, Z. Phys. Chem. N. F. 96, 11 (1975)

52) l. c. 4), S. 137

53) M. Almgren, Photochem. Photobiol. (6) 829, 1967

54) J. Royanette et al. Can. J. Chem. (52) 1848 (1974)

55) D. Kearns, Chem. Rev. 71 (4) 405, 1971

56) l. c. 4), S. 148

57) E. Lüddecke, Diplomarbeit Tübingen 1973

58) H. Mauser, G. Gauglitz, H. J. Niemann, Z. Phys. Chem., N. F. 96, 11 (1975)

59) R. Hatchard, C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. (London) A, 235, 518 (1956)

60) l. c. 4), S. 287

61) V. Starrock, Dissertation Tübingen, 1974

62) A. Suzuki, Electron Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, N. Y., 1967, S. 306

63) H. Görner, D. Schulte-Frohlinde, J. Photochem. 8 (1978) 91

LEBENSLAUF

Am 12. Mai 1947 wurde ich als Sohn von Ernst Kölle, Pfarrer, und Elisabeth geb. Nagel in Reutlingen geboren.
Von 1954 bis 1958 besuchte ich die Grundschule in Unterjesingen, Kreis Tübingen. Anschließend trat ich in das Keplergymnasium Tübingen ein. Dort legte ich im Oktober 1966 die Reifeprüfung ab.
Im Sommersemester 1967 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Tübingen.
Die Vordiplomprüfung bestand ich im Mai 1970; das mündliche Diplomhauptexamen legte ich im Mai 1973 ab.
Von November 1973 bis Oktober 1974 fertigte ich meine Diplomarbeit mit dem Thema "Kinetische Untersuchungen zur Photochemie des Decafluorbenzophenons in Isopropanol" an. Von April 1975 bis Februar 1978 arbeitete ich an der Dissertation: "Zur kinetischen Analyse von physikalisch sensibilisierten Photoreaktionen". Diplom- und Doktorarbeit entstanden unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Mauser im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen.
Seit März 1978 bin ich wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Chemie, Fachgebiet Physikalische Chemie, der Universität Hohenheim.

Meine akademischen Lehrer waren:

Babel, Bayer, Braun, Breitmaier, v. Engelhardt, Hanack, Jung, Kemmler-Sack, Kortüm, Kraus, Krüger, Krug, Lindner, Lundquist, Mack, Maier, Mauser, E. Müller, Oelkrug, Pausewang, Rau, Rieker, Rüdorff, Schweizer, Seelig, Stegmann, Stumpp, Voelter, Zeil.

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69